

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

|                   |  |
|-------------------|--|
| 題目(和文)            | カチオン性ロジウム錯体触媒を用いたシリルビニリデン錯体生成を鍵とする環化異性化反応の開発   |
| Title(English)    |  |
| 著者(和文)            | 難波知也   |
| Author(English)   | Tomoya Namba   |
| 出典(和文)            | 学位:博士(工学),<br>学位授与機関:東京工業大学,<br>報告番号:甲第10774号,<br>授与年月日:2018年3月26日,<br>学位の種別:課程博士,<br>審査員:田中 健,三上 幸一,田中 浩士,伊藤 繁和,桑田 繁樹   |
| Citation(English) | Degree:Doctor (Engineering),<br>Conferring organization: Tokyo Institute of Technology,<br>Report number:甲第10774号,<br>Conferred date:2018/3/26,<br>Degree Type:Course doctor,<br>Examiner:,,,, |
| 学位種別(和文)          | 博士論文   |
| Type(English)     | Doctoral Thesis  |

平成 29 年度 博士論文

カチオン性ロジウム錯体触媒を用いた  
シリルビニリデン錯体生成を鍵とする  
環化異性化反応の開発

東京工業大学大学院

理工学研究科 応用化学専攻

田中（健）研究室

難波知也



## 目次

### 序論

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| 第一節 末端アルキンからのビニリデン錯体生成を鍵とする触媒反応 | 2  |
| 第二節 内部アルキンからのビニリデン錯体生成を鍵とする触媒反応 | 6  |
| 第三節 含ケイ素 $\pi$ 共役分子の光学特性        | 11 |
| 第四節 本研究の目的                      | 14 |
| 引用文献                            | 18 |

### 本論

#### 第一章 シリルビニリデン錯体生成を鍵とする 1,3-炭素転位反応によるアルキニルメチリデンベンゾオキサシロール誘導体の合成

|             |    |
|-------------|----|
| 第一節 緒言      | 22 |
| 第二節 原料合成    | 24 |
| 第三節 反応条件の検討 | 26 |
| 第四節 基質の検討   | 28 |
| 第五節 反応機構の考察 | 30 |
| 第六節 生成物の変換  | 33 |
| 第七節 まとめ     | 35 |
| 引用文献        | 36 |

#### 第二章 シリルビニリデン錯体生成を鍵とする 1,3-炭素転位、 $\pi$ 結合活性化によるオキシ環化を経由したベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロール誘導体の合成

|             |    |
|-------------|----|
| 第一節 緒言      | 38 |
| 第二節 原料合成    | 44 |
| 第三節 反応条件の検討 | 45 |
| 第四節 基質の検討   | 47 |
| 第五節 反応機構の考察 | 49 |
| 第六節 まとめ     | 52 |
| 引用文献        | 53 |

#### 第三章 不斉非対称反応によるキラルなベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロール誘導体の合成

|             |    |
|-------------|----|
| 第一節 緒言      | 56 |
| 第二節 反応条件の検討 | 61 |
| 第三節 基質の検討   | 63 |

|   |     |
|---|-----|
| 第四節 反応機構の考察                                       | 65  |
| 第五節 まとめ   | 68  |
| 引用文献  | 69  |
| 第四章 理論計算による反応機構の考察                                |     |
| 第一節 緒言  | 72  |
| 第二節 1,3-炭素転位反応の考察                                 | 76  |
| 第三節 シルビニリデン錯体生成機構の考察                              | 78  |
| 第四節 $\eta^3$ -アレニル/プロパルギルロジウム中間体からのプロトン化、およびオキシ環化 | 80  |
| 第五節 まとめ   | 83  |
| 引用文献  | 85  |
| 第五章 アルキニル/ベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロール誘導体の光学特性          |     |
| 第一節 緒言  | 88  |
| 第二節 アルキニルメチリデンベンゾオキサシロール誘導体の光学特性                  | 91  |
| 第三節 溶液状態におけるアキラルなベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロール誘導体の光学特性   | 98  |
| 第四節 固体状態におけるアキラルなベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロール誘導体の光学特性   | 103 |
| 第五節 キラルなベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロールの光学特性               | 117 |
| 第六節 まとめ   | 126 |
| 引用文献  | 128 |
| 総括  | 132 |
| 実験項   |     |
| 第一章   | 138 |
| 第二章   | 154 |
| 第三章   | 167 |
| 第四章   | 175 |
| 第五章   | 212 |
| 謝辞  | 228 |
| 業績リスト   | 230 |

## Abbreviations

|            |   |
|------------|---|
| Ac         | acetyl                                      |
| ACQ        | aggregation caused quenching                |
| AIE        | aggregation induced emission                |
| aq         | aqueous                                     |
| Ar         | argon or aromatic ring                      |
| BINAP      | 2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl |
| BIPHEP     | 2,2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-biphenyl   |
| Bu         | butyl                                       |
| ca.        | circa                                       |
| cat.       | catalyst                                    |
| CD         | circular dichroism                          |
| cod        | 1,5-cyclooctadiene                          |
| CPL        | circularly polarized luminescence           |
| d          | doublet                                     |
| $\delta$   | chemical shift in parts per million         |
| DFT        | density functional theory                   |
| DMF        | <i>N,N</i> -dimethylformamide               |
| dppb       | 1,4-bis(diphenylphosphino)butane            |
| dppe       | 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane            |
| ee         | enantiomeric excess                         |
| equiv      | equivalent                                  |
| Et         | ethyl                                       |
| EWG        | electron withdrawing group                  |
| GPC        | gel permeation chromatography               |
| HOMO       | highest occupied molecular orbital          |
| <i>i</i> - | iso   |
| <i>J</i>   | coupling constant                           |
| LC         | layer chromatography                        |
| LUMO       | lowest unoccupied molecular orbital         |
| <i>m</i> - | meta  |
| M          | metal                                       |
| m          | milli or multiplet                          |
| Me         | methyl                                      |

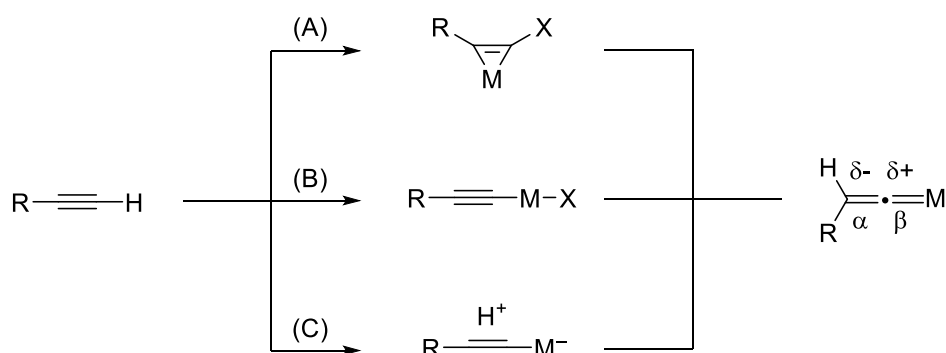
|            |  |
|------------|--|
| MHz        | megahertz  |
| mol        | mole(s)  |
| <i>n</i> - | normal   |
| nbd        | 2,5-norbornadiene  |
| NBS        | <i>N</i> -bromosuccinimide   |
| NMR        | nuclear magnetic resonance   |
| OLET       | organic light-emitting transistor                                      |
| ONIOM      | our own N-layered integrated molecular orbital and molecular mechanics |
| ORTEP      | Oak Ridge Thermal- Ellipsoid Plot Program                              |
| <i>p</i> - | para   |
| PCM        | polarizable continuum model  |
| OMe        | methoxy  |
| Ph         | phenyl   |
| PMMA       | polymethyl methacrylate  |
| ppm        | parts per million  |
| PPTS       | pyridinium para-toluenesulfonate                                       |
| Pr         | propyl   |
| q          | quartet  |
| QM         | quantum mechanics  |
| rt         | room temperature   |
| s          | singlet  |
| sept       | septet   |
| t          | triplet  |
| <i>t</i> - | tertiary   |
| TBDM       | tertiary butyl dimethyl  |
| TDMPP      | tris(2,6-dimethoxyphenyl)phosphine                                     |
| temp.      | temperature  |
| TG-DTA     | thermogravimeter-diffetential thermal analyzer                         |
| THF        | tetrahydrofuran  |
| THP        | tetrahydropyran  |
| TLC        | thin-layer chromatography  |
| TPF        | tetra phenyl furan   |
| TPS        | tetra phenyl silole  |
| UV         | ultra violet   |

# 序論

## 第一節 末端アルキンからのビニリデン錯体生成を鍵とする触媒反応

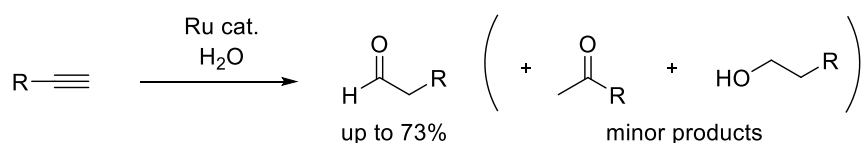
ビニリデン錯体は、アルキンに遷移金属を反応させることで生成する有機金属錯体の一種であり、末端アルキンを用いることで(A) 1,2-H-転位、(B) 金属への酸化的付加からの 1,3-H-転位、(C) アセチリド錯体へのプロトン化、のいずれかの機構を経由して容易に生成する<sup>1)</sup>。また、ビニリデン錯体が有する求電子的な $\alpha$ 炭素や、分極した二重結合といった特異な活性部位を反応させることで、ビニリデン錯体を鍵中間体とする特異な触媒反応が進行する(Scheme 0.1.)<sup>2)</sup>。

Scheme 0.1.



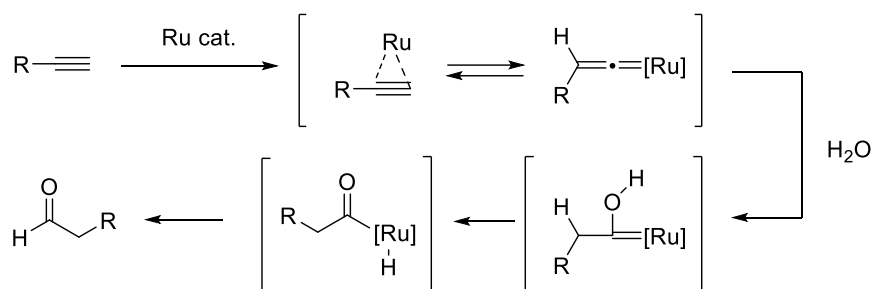
ビニリデン錯体に特有な反応として、求電子的な $\alpha$ 炭素の反応による anti-Markovnikov 型の付加反応が知られている<sup>2a,2b)</sup>。一般的にアルキンは、適当なルイス酸触媒存在下において容易に水和反応が進行し、Markovnikov 則に従う化学選択性で水和体が生成する。一方、徳永・若槻らは、求電子的な $\alpha$ 炭素を有するビニリデン錯体を鍵中間体とすることで、anti-Markovnikov 型の化合物が主生成物として得られることを初めて報告した(Scheme 0.2.)<sup>3)</sup>。

Scheme 0.2.



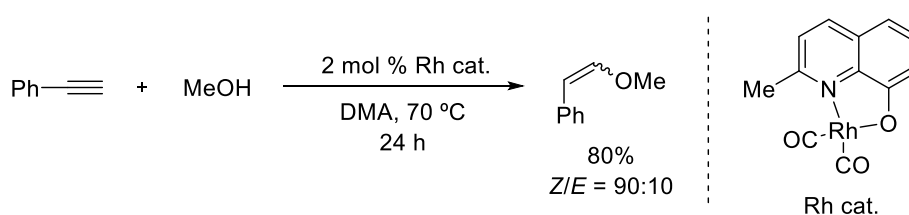
徳永・若槻らは次のような反応機構を提唱している(Scheme 0.3.)。はじめに末端アルキンにルテニウム触媒が反応することで鍵中間となるビニリデン錯体が生成する。つぎにビニリデン錯体の求電子的な $\alpha$ 炭素へ水が付加し、さらに異性化の後に還元的脱離が進行することで anti-Markovnikov 型の水和体が生成する。

Scheme 0.3.



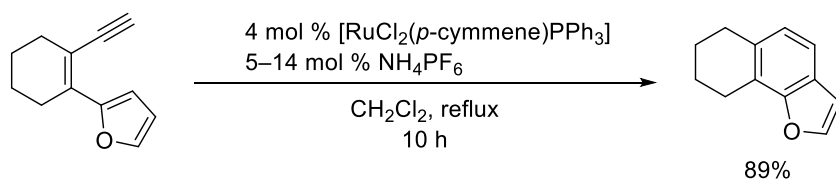
anti-Markovnikov 型の付加反応は現在も研究が進められており、近年では垣内らによって、ロジウムキノリノレート錯体触媒を用いた、末端アルキンへのメタノールの付加反応が報告された<sup>4)</sup>。末端アルキンとロジウム触媒の反応によりビニリデン錯体が生成し、 $\alpha$ 炭素へのヒドロアルコキシ化が進行することで、anti-Markovnikov 型のエノールエーテルが生成する。詳細な反応機構は明らかにされていないが、Z 体が主生成物として生成する(Scheme 0.4.)。

Scheme 0.4.



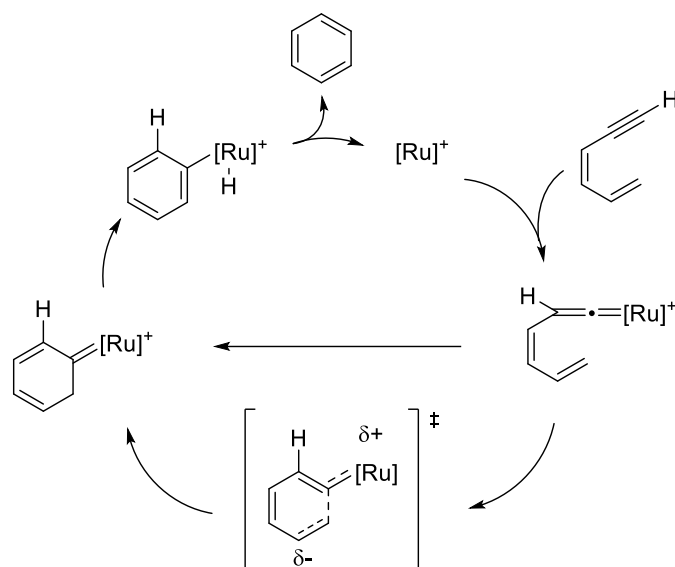
一方 Merlic らは、ビニリデン錯体の分極した二重結合を反応させることで、ルテニウム触媒を用いたジェニルアルケンの[4+2]付加環化反応が進行することを初めて報告した(Scheme 0.5.)<sup>5)</sup>。

Scheme 0.5.



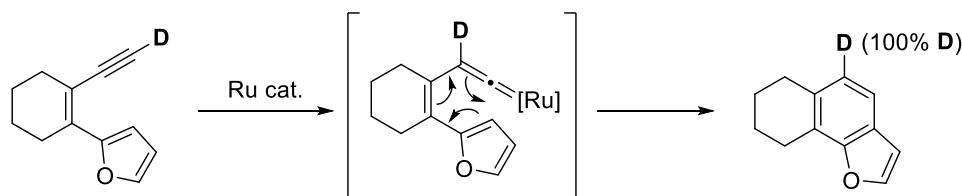
Merlic らは次のような反応機構を提唱している。はじめに末端アルキンとルテニウム触媒が反応してビニリデン錯体が生成し、[4+2]付加環化反応によりカルベン錯体が生成する。さらに、芳香族化が進行し、続く還元的脱離により目的の化合物が生成する(Scheme 0.6.)。

Scheme 0.6.



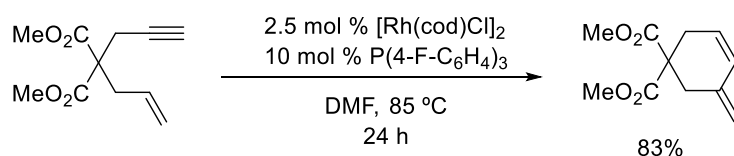
Merlic らはアルキン末端を重水素化した基質についても検討も行い、生成物の 5 位が選択的に重水素化されることを明らかにした。この結果から、重水素が 1,2-転位しており、たしかにビニリデン錯体を中間体として経由していることが示唆された(Scheme 0.7.)。

Scheme 0.7.



また Lee らは 1,6-エンインを反応基質に用い、ロジウム触媒を反応させることで、ビニリデン錯体を中間体として[2+2]付加環化反応が進行することを初めて報告した(Scheme 0.8.)<sup>6)</sup>。

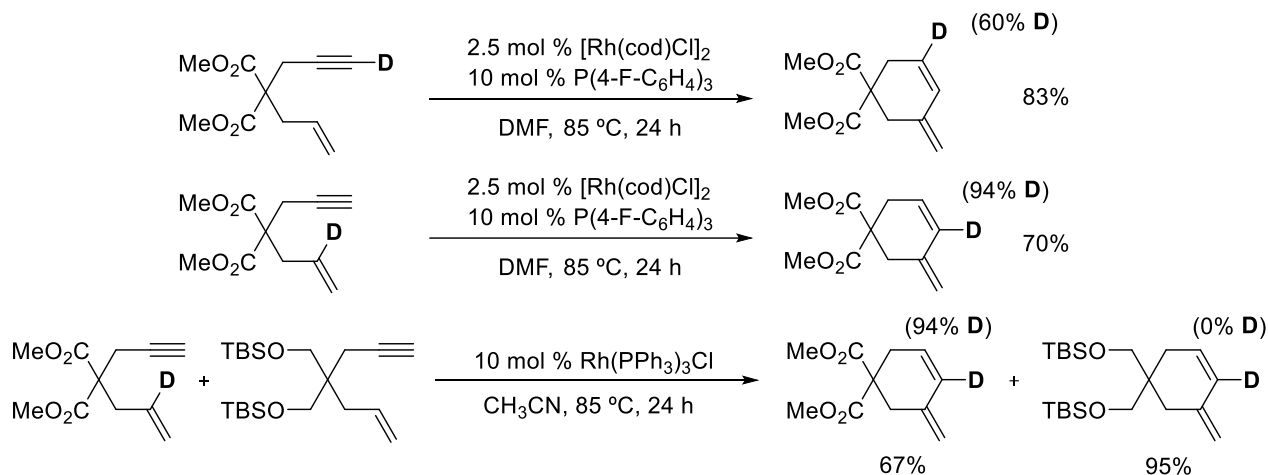
Scheme 0.8.



Lee らは反応機構に関する知見を得るため、重水素化した種々の基質を用いて反応を行った。アルキン末端を重水素化した基質では、隣接する炭素に重水素が転位したことから、反応中間体としてビニリデン錯体を經由していることが示唆された。アルケンが重水素化された基質では、ほぼ定量的に重水素が転位した。また、重水素化されていない基質と、重水素化された基質の混合物を同一容器内で反応さ

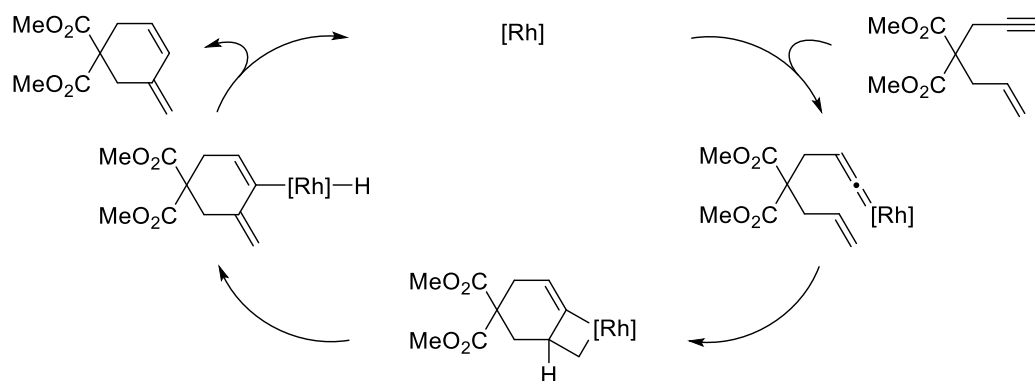
せたものでは、分子間での水素/重水素の交換は進行しなかった。以上の結果から、たしかにビニリデン錯体を中間体として経由し、さらにロダシクロブタンの形成/開環を伴って目的の環状化合物が生成することが明らかとなった(Scheme 0.9.)。

Scheme 0.9.



以上の結果から、Lee らはつぎのような反応機構を提唱している(Scheme 0.10.)。はじめにアルキンとロジウム触媒との反応により、水素の転位を伴ってビニリデン錯体が生成する。ビニリデン錯体の金属炭素二重結合と、アルケンとの[2+2]付加環化反応が進行することでロダシクロブタンが生成し、 $\beta$ 水素脱離によってロダシクロブタンが開環する。さらに、ロジウムの還元的脱離が進行することでアルケンの水素が転位し、目的の環状化合物が生成する。

Scheme 0.10.

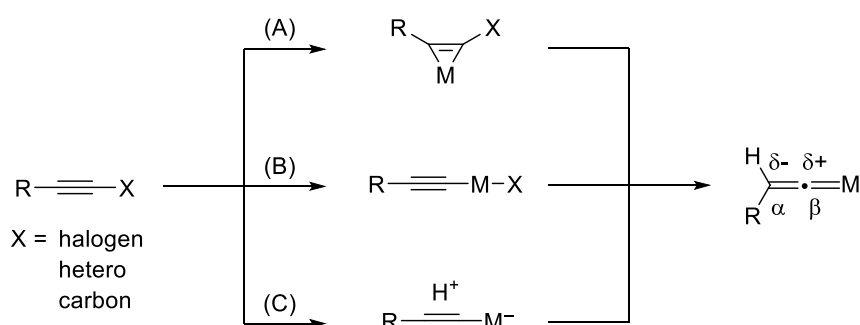


以上のように、ビニリデン錯体を鍵中間体とすることで、求電子的な $\alpha$ 炭素への付加反応や、分極した二重結合を介した環構築反応が触媒的に進行し、他法では構築が難しい特異な骨格を効率的に構築することが可能である。

## 第二節 内部アルキンからのビニリデン錯体生成を鍵とする触媒反応

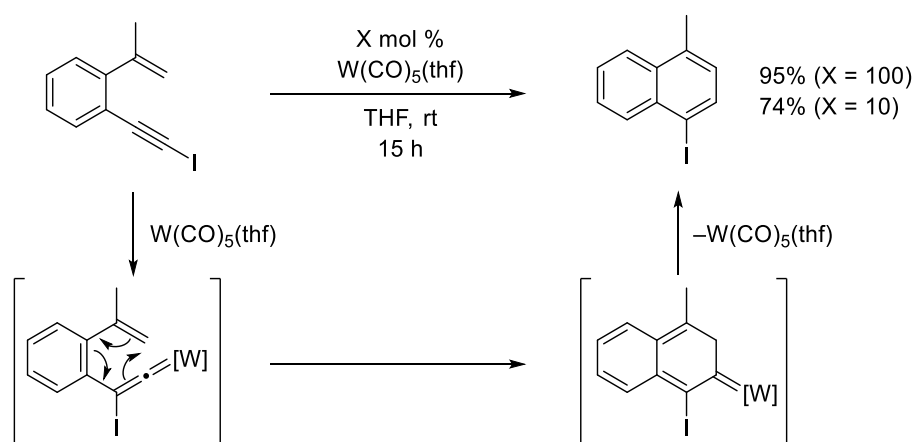
第一節では末端アルキンと遷移金属との反応による、ビニリデン錯体生成と触媒反応への応用について述べた。一方、末端アルキンの代わりに内部アルキンを用いた場合でも、遷移金属との反応によりビニリデン錯体が生成する(Scheme 0.11.)<sup>1a)</sup>。反応基質に内部アルキンを用いた場合は、アルキン末端のハロゲン/ヘテロ原子/種々置換基の転位を伴うことで、 $\beta$ 炭素が修飾された二置換ビニリデン錯体が生成する。二置換ビニリデン錯体においても、一置換ビニリデン錯体と同様に触媒反応が進行することが少数ながら報告されている。

Scheme 0.11.



二置換ビニリデン錯体は、一置換ビニリデン錯体と同様な触媒反応が進行することに加え、生成物の特異な位置への置換基導入が可能である。岩澤らは、ヨウ素転位を伴って生成する、ヨードビニリデン錯体を鍵中間体とする触媒反応を初めて報告した(Scheme 0.12.)<sup>7)</sup>。岩澤らは、ヨードエチニルスチレンにタングステン触媒が反応することで、1,2-ヨウ素転位によりヨードビニリデン錯体が生成し、[4+2]付加環化反応が進行することで1位にヨウ素を有するナフトール誘導体が生成することを明らかにした。ビニル基が電子豊富なもので効率よく反応が進行し、電子求引基であるエステルや、ビニル基の $\beta$ 位に置換基を有するもの、非芳香族化合物であるジエンイン誘導体では収率が低下した。

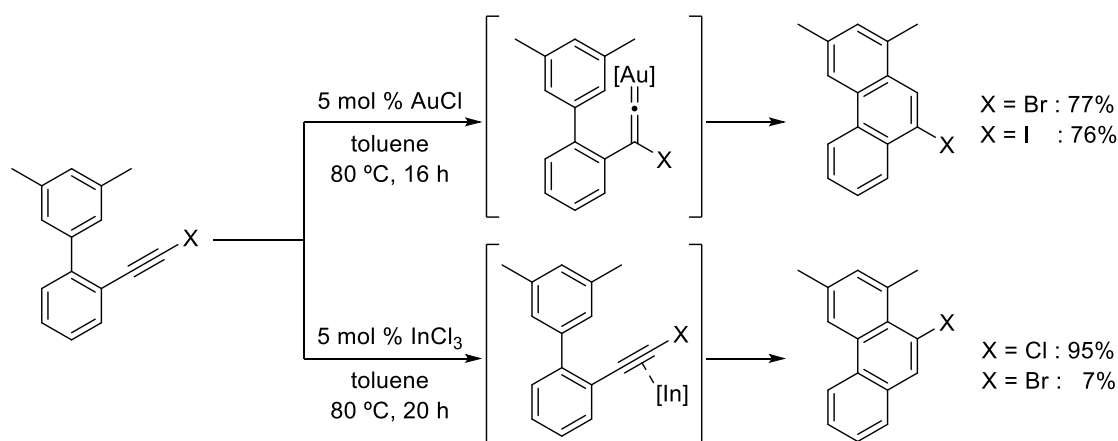
Scheme 0.12.



Fürstnerらは、種々遷移金属触媒を用いたフェナントレン合成において、金触媒を用いた場合にのみ、ビニリデン錯体を中間体として反応が進行することを明らかにした(Scheme 0.13.)<sup>8)</sup>。Fürstnerらは、ビフェニル骨格に内部アルキンを有する基質を用い、種々遷移金属触媒を反応させたところ、インジウム触

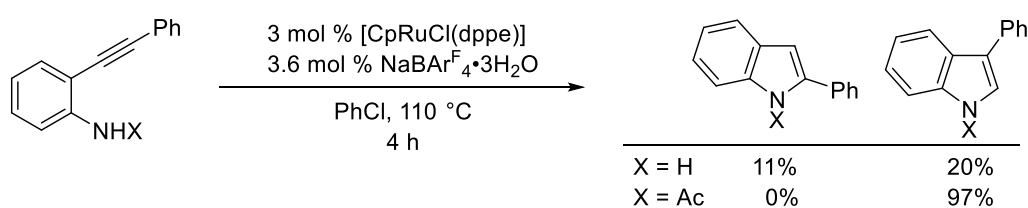
媒を用いると 10 位にハロゲンを有するフェナントレンが高収率で生成するのに対し、金触媒を用いると 9 位にハロゲンを有するフェナントレンが高収率で得られることを明らかにした。生成物のハロゲンの位置から、インジウム触媒を用いた系では、ヒドロアリアル化が進行しているのに対し、金触媒を用いた系では、ハロゲンが隣接炭素に転位していることから、ビニリデン錯体を中間体として反応が進行していることが示唆された。このように、二置換ビニリデン錯体を中間体とすることで、従来の合成法と同様な骨格であっても異なる置換基パターンを有する化合物が合成可能である。

Scheme 0.13.



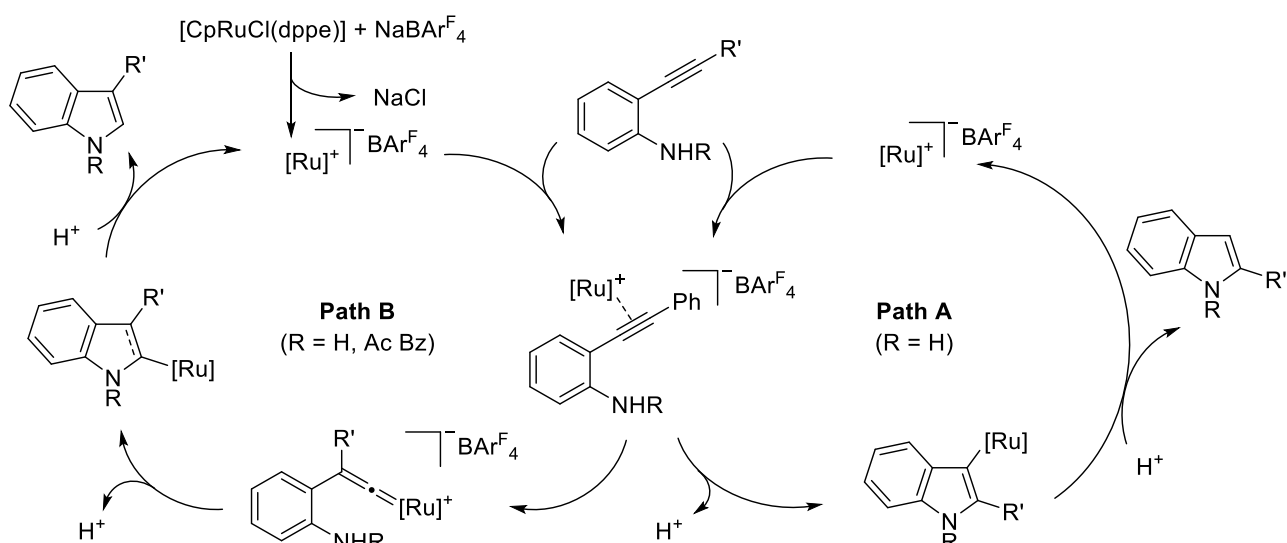
ごく最近、斎藤らによって、ルテニウム触媒を用いた 1,2-炭素転位を経由したインドール合成が報告された(Scheme 0.14.)<sup>9)</sup>。斎藤らは、アルキニルアニリンを基質に用いると、通常の環化異性化体<sup>10)</sup>と転位体の両方が生成するのに対し、アルキニルアニリドを基質に用いると転位体のみが選択的に生成することを明らかにした。

Scheme 0.14.



斎藤らは次のような反応機構を提唱している。アルキニルアニリンを基質に用いた系では、ルテニウム触媒が反応することで $\pi$ 結合活性化による環化異性化が進行し、通常の環化異性化体が生成する(Scheme 0.15., path A.)。一方、アルキニルアニリドを基質に用いた系では、ルテニウム触媒が反応し、1,2-転位によりアルキン末端の置換基が転位することでビニリデン錯体が生成し、ビニリデン錯体の $\alpha$ 炭素へアニリドが求核攻撃することで転位体が生成する(Scheme 0.15., path B.)。

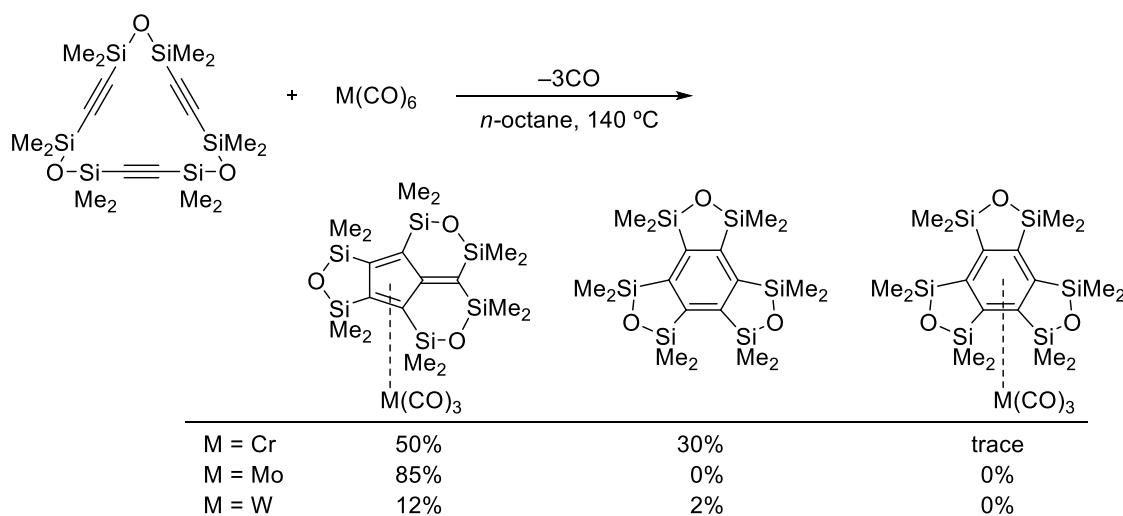
Scheme 0.15.



以上のように、二置換ピニリデン錯体を鍵中間体とする触媒反応は、生成物の特異な位置への置換基導入が可能な有用な合成手法である。近年では炭素転位を伴う触媒反応も報告され、今後も様々な元素の転位を経由した触媒反応の開発が期待される。とりわけケイ素は、玉尾酸化<sup>11)</sup>や檜山クロスカップリング<sup>12)</sup>などの種々変換反応や、 $\pi$ 共役骨格への導入により特異な物性を誘起することから<sup>13,14)</sup>、特に展開が望まれる元素である。しかしながらケイ素転位を伴うシリルピニリデン錯体を中間とする触媒反応は、当研究室による報告を除けばこれまでに報告されたものは3例のみであり、いずれも高い反応温度を必要とするものであった。

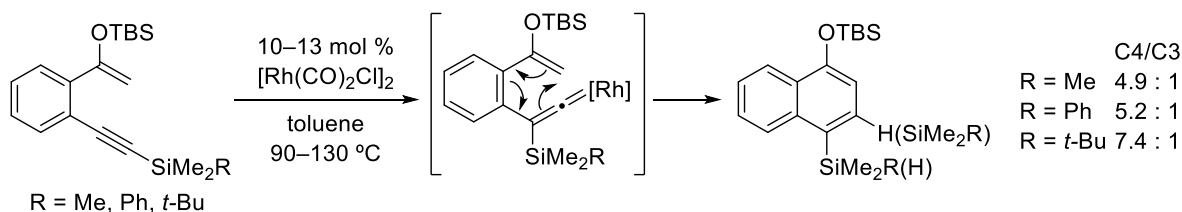
桜井らはシリルエーテルで架橋された環状トリインに対し、高温条件下 (140 °C) で種々遷移金属を反応させたところ、想定されていた[2+2+2]付加環化体は低収率となり、[2+2+1]付加環化反応が進行することでフルベン錯体が主生成物として得られることを明らかにした(Scheme 0.16.)<sup>15)</sup>。タングステンでは低収率、クロムでは中程度の収率で[2+2+2]付加環化体を得られたのに対し、モリブデンでは高収率でフルベン錯体が得られた。

Scheme 0.16.



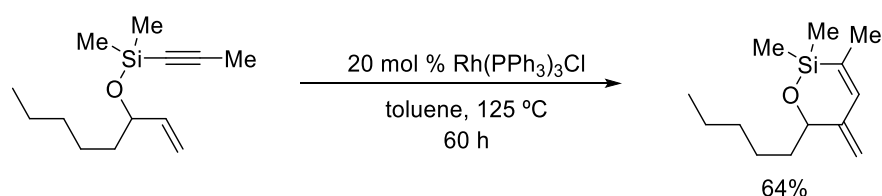
Dankwardt らは、種々遷移金属触媒を用いたシリルナフトール誘導体の合成において、ロジウム触媒を用いるとビニリデン錯体を經由して反応が進行することを明らかにした(Scheme 0.17.)<sup>16)</sup>。Dankwardt らによれば、白金/パラジウムを触媒に用いた系では通常のエレクトロシクロ化による 3-シリルナフトール誘導体は低収率であったのに対し、ロジウム触媒を用いた系ではシリルナフトール誘導体が高収率で生成し、4-シリルナフトール誘導体が主生成物として生成した。異なる置換基パターンを有する化合物が得られるが、2つの反応が競合するため生成物の選択性が低く、また高い反応温度が必要であった。

Scheme 0.17.



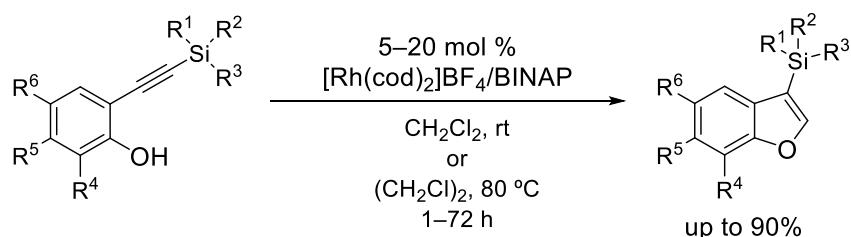
Lee らは第一節において述べた[2+2]付加環化反応において、ケイ素置換アルキンにおいても反応が進行し、ケイ素を含む 6 員環骨格の構築が可能であることを明らかにした(Scheme 0.18.)<sup>6)</sup>。しかし、末端アルキンを反応基質に用いた場合に比べ、長時間かつ高温条件を必要とした。

Scheme 0.18.



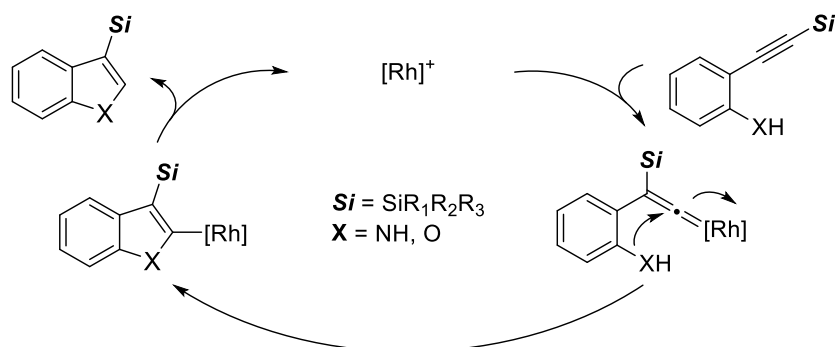
このように、これまでに報告されたシリルビニリデン錯体を鍵中間とする触媒反応は、いずれも高温条件が必要であり、反応基質の展開例も限られていた。一方、筆者の所属する研究室では最近、ケイ素置換アルキニルフェノール/インドールに、カチオン性ロジウム錯体触媒を反応させると、幅広い基質において反応が進行し、シリルビニリデン錯体を鍵中間として 3-シリルベンゾフラン/インドールが温和な条件で生成することを報告した(Scheme 0.19.)<sup>17)</sup>。

Scheme 0.19.



反応機構は以下のように推定される(Scheme 0.20.)。はじめにケイ素置換アルキニルフェノール/インドールにカチオン性ロジウム錯体触媒が反応することで、ケイ素の転位を伴ってシリルビニリデン錯体が生成する。次にフェノール/アニリンが $\alpha$ 炭素に求核攻撃し、プロトン化による脱メタル化が進行することで3-シリルベンゾフラン/インドールが生成する。

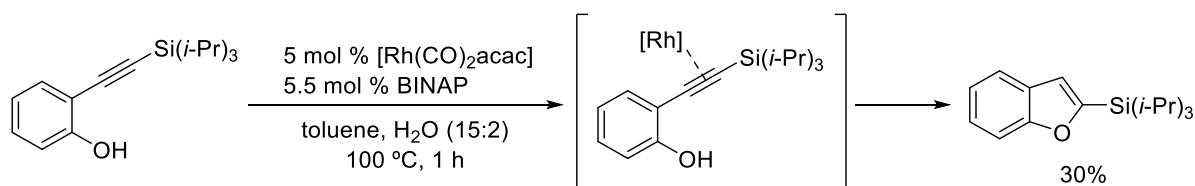
Scheme 0.20.



本反応は、先に示した3例に比べて格段に温和な条件で反応が進行する。また、ケイ素置換アルキニルフェノールを用いた系では、完全な選択性で3-シリルベンゾフランが生成するのに対し、ケイ素置換アルキニルアニリンを用いた系では、通常の高圧環化異性化による2-シリルインドールも生成する。この結果から、フェノール部位によりシリルビニリデン錯体の生成が促進されていると考えられる。

なお Lautens らは、同様のケイ素置換アルキニルフェノールに中性のロジウム触媒を反応させると、ケイ素の転位は進行せず、通常の高圧環化異性化が進行することで、2-シリルベンゾフランが生成することを報告している(Scheme 0.21.)<sup>18)</sup>。この結果から、カチオン性ロジウム錯体触媒がシリルビニリデン錯体の生成に特異的な触媒であると考えられる。

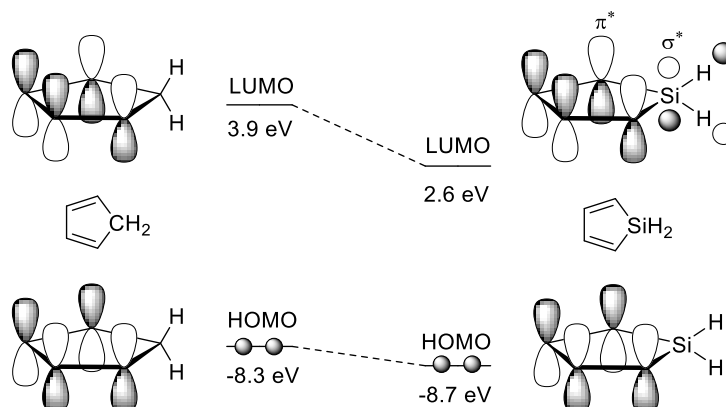
Scheme 0.21.



以上より、二置換ビニリデン錯体、特にシリルビニリデン錯体を鍵中間体とする触媒反応により、様々な新規含ケイ素骨格の構築が可能となる。しかし、これまでシリルビニリデン錯体を鍵中間体とする触媒反応は、高温を必要とするため展開例が限られていた。一方、当研究室の報告により、アルキニルフェノール誘導体にカチオン性ロジウム錯体触媒を反応させると、温和な条件でシリルビニリデン錯体が生成することが明らかになった。この方法を基盤としたさらなる基質デザインと触媒チューニングにより、シリルビニリデン錯体を鍵中間体とする新触媒反応の開発と新規含ケイ素化合物の創製が期待される。特に、新規な含ケイ素 $\pi$ 共役骨格の構築が可能になれば、ケイ素に由来した特異な物性が発現する新規機能性分子の開発が期待できる。

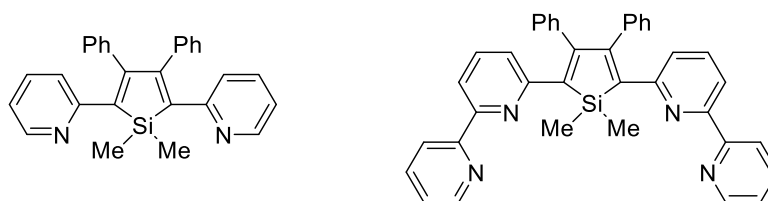
### 第三節 含ケイ素 $\pi$ 共役分子の光学特性

第二節において、シリルピリデン錯体を鍵中間体とする触媒反応により、新規な含ケイ素  $\pi$  共役骨格の構築が期待されることを述べた。ケイ素は  $\pi$  共役骨格に導入すると特異な物性が発現し、その一つに LUMO エネルギー準位の低下が知られている<sup>14d,19</sup>。シクロペンタジエンのケイ素同族体であるシロールは、ケイ素上の環外の二つの Si-C 結合の  $\sigma^*$  軌道とブタジエンの  $\pi^*$  軌道との  $\sigma^*-\pi^*$  共役が有効に作用することで、著しく低い LUMO エネルギー準位をもつ(Figure 0.1)。このような特性から、シロール骨格を有する種々  $\pi$  共役化合物の合成が報告されている。



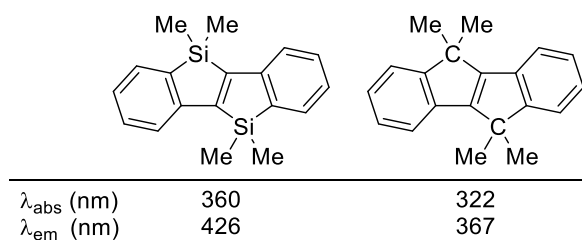
**Figure 0.1.** Relative energy levels of the HOMO and LUMO for silole and cyclopentadiene.

山口らは、電子受容性の高いピリジンを導入したシロール誘導体が、著しく低い LUMO エネルギー準位を示し、電子輸送材料として高い性能を発現することを報告した(Figure 0.2.)<sup>19,20</sup>。以下に示すシロール誘導体は、含ケイ素  $\pi$  共役化合物として初めて有機デバイスに実用化された例である。



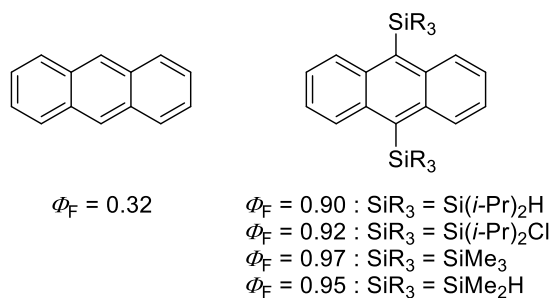
**Figure 0.2.** Structures of tetraaryl silole derivatives.

また山口らは、スチルベン骨格がケイ素により架橋されたラダー化合物が、LUMO エネルギー準位の低下により、炭素同族体よりも長波長シフトした蛍光波長を示すことを明らかにした(Figure 0.3.)<sup>21</sup>。



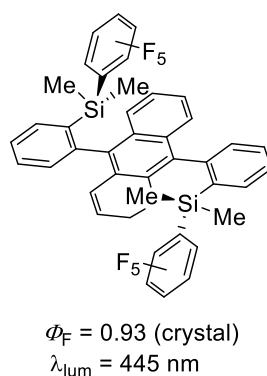
**Figure 0.3.** Comparison of absorption and emission maxima between silicon and carbon bridged ladder compounds.

久新らは、ケイ素を $\pi$ 共役骨格に導入することで、蛍光量子収率が大幅に向上することを報告した (Figure 0.4.)<sup>22)</sup>。無置換のアントラセンは蛍光を示す多環式芳香族化合物として知られているが、溶液状態において蛍光量子収率は 32% と中程度である。一方、久新らが合成した 9,10-位にシリル基を有するジシリルアントラセンは、蛍光量子収率が大幅に向上しいずれにおいても 90% 以上という高い値を示す。シリル基の導入により Si-C 結合の $\sigma^*$ 軌道とアントラセンの $\pi^*$ 軌道の相互作用が生じることで LUMO のエネルギー準位が低下し、 $\pi$ - $\pi^*$ 遷移の振動子強度が増大する。これにより一重項励起状態からの蛍光、すなわち放射失活過程が促進されるために蛍光量子収率が向上したと考えられる。



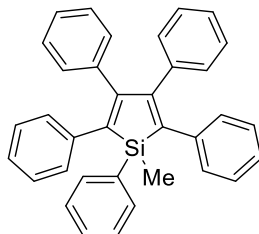
**Figure 0.4.** Structures of anthracene and 9,10-diphenylanthracene.

一般に、蛍光性分子は堅固で平面性の高い分子が多く、溶液状態では強い蛍光を示すものの、固体状態では蛍光量子収率が著しく低下してしまう場合が多い<sup>23)</sup>。このような固体状態における濃度消光が生じる要因の一つに、分子同士の密な重なりによる、非発光性の会合体形成が挙げられる。このため、固体発光を目的とする蛍光分子は、密なパッキングを抑制するため嵩高い置換基が導入される。ケイ素は、炭素に比べ結合長が長く、置換基同士の立体反発が抑制されるため、嵩高い置換基の導入が容易である。このため、蛍光分子に嵩高いケイ素を導入することで、固体状態でも強い蛍光を保つことが可能である。このような背景から山口らは、アントラセンの 9,10-位に (ジメチルペルフルオロフェニル) シリル基を導入したジシリルアントラセンの合成を報告した (Figure 0.5.)<sup>24)</sup>。9,10-ジフェニルアントラセンは、溶液状態では高い蛍光量子収率を示すが、固体状態では蛍光量子収率が大幅に低下する。一方、山口らが報告したジシリルアントラセンは、嵩高いシリル基によりアントラセン骨格を立体的に保護することで、分子間での相互作用が抑制される。さらに、分子間相互作用の強いペルフルオロフェニル基が、アントラセン部位と分子内相互作用し、分子間での相互作用を抑制しながら平面構造が固定化される。このため、結晶状態においても強く蛍光し 93% という非常に高い蛍光量子収率を示す。



**Figure 0.5.** Structure of 9,10-diphenylanthracene.

また、近年 Tang らによって AIE(Aggregated Induced Emission)と呼ばれる特異な光学特性が報告された (Figure 0.6.)<sup>25)</sup>。六置換シロールは溶液状態では置換基の自由回転により熱失活が優先するため、まったく蛍光を示さないが、固体状態では凝集によって置換基の自由回転が束縛され、放射失活過程が優先となり強い蛍光を示す。



**Figure 0.6.** A structure of aryl substituted silole derivative.

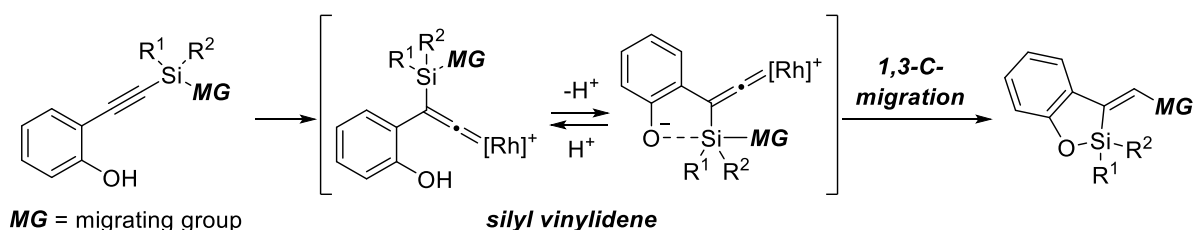
以上より含ケイ素 $\pi$ 共役化合物は、ケイ素による特異な電子的特性の誘起が期待されることに加え、嵩高さによるパッキングの抑制など立体的な効果による光学特性への向上も期待される。このため、新規含ケイ素 $\pi$ 共役化合物の合成法の開発は、特異な物性を示す機能性分子の開発、そして有用な機能性材料への展開が期待される。

#### 第四節 本研究の目的

第一節で述べたように、ビニリデン錯体は、特有の活性部位を反応させることで特異な骨格構築反応が進行する有用な中間体である。さらに第二節で述べたように、二置換ビニリデン錯体、特にシシルビニリデン錯体を鍵中間体とすることで、種々変換反応や特異な物性を誘起するケイ素を導入した新規含ケイ素骨格の構築が可能である。これまでに報告されたシシルビニリデン錯体を鍵中間体とする触媒反応は高温を必要としたが、当研究室の報告により、アルキニルフェノール誘導体にカチオン性ロジウム錯体触媒を作用させると、温和な条件でシシルビニリデン錯体が生成することが明らかとなった。また、第三節で述べたように、含ケイ素 $\pi$ 共役骨格はケイ素に由来した特異な電子的特性や、立体的な効果による光学特性の向上が期待されることから、シシルビニリデン錯体を鍵中間体とする新規含ケイ素 $\pi$ 共役骨格の構築により、特異な光学特性を発現する新規蛍光分子の開発が期待される。

以上の背景より筆者は、ケイ素置換アルキニルフェノールを基本骨格とし、ケイ素上に脱離能の高い置換基を有する反応基質にカチオン性ロジウム錯体触媒を反応させると、温和な条件でシシルビニリデン錯体が生成し、高配位ケイ素種を経由してケイ素上置換基がビニリデン錯体の $\alpha$ 炭素へ転位するカスケード反応が可能になるのではないかとこの着想を得た(Scheme 0.22.)。

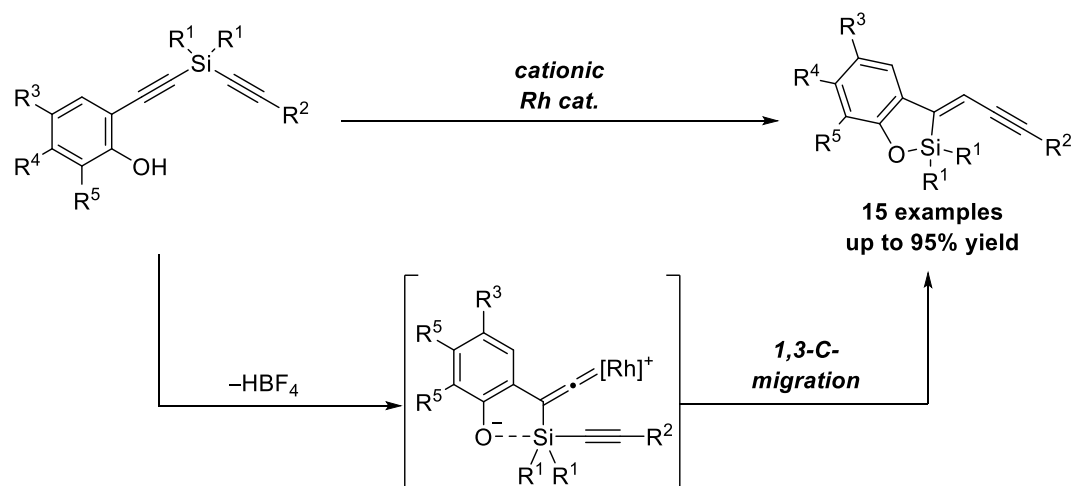
Scheme 0.22.



上記の着想をもとに種々検討を行った結果、脱離基としてケイ素上にアルキニル基を導入することで、温和な条件でシシルビニリデン錯体が生成し、これを鍵中間体とするカスケード反応が進行することで、アルキニル基の転位を伴って新規含ケイ素 $\pi$ 共役骨格が構築されることを見出した。さらに、得られた化合物は強い蛍光を示し、固体状態において特異な光学特性を示すことを見出した。以上より、筆者はシシルビニリデン錯体を鍵中間体とする新規反応の開発、および詳細な反応機構の解明を目的として検討を行った。また、蛍光分子の構造物性相関、および特異な光学特性の発現機構の解明についても検討を行った。これらの検討結果を本論第一章から第五章にて述べる。以下に各章の詳細を示す。

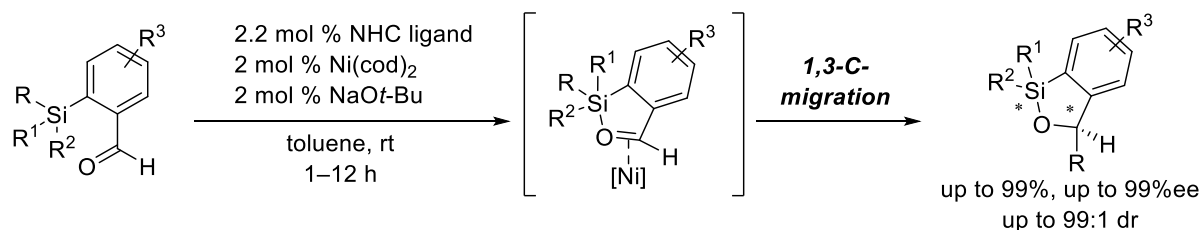
第一章では、非対称なケイ素架橋対称ジインを用いたアルキニルメチリデンベンゾオキサシロールの合成について述べる(Scheme 0.23.)。筆者は、ケイ素置換アルキニルフェノールを基本骨格とし、ケイ素上にアルキニル基を有する非対称ジインに、カチオン性ロジウム錯体触媒を反応させた。その結果、ケイ素転位によりシシルビニリデン錯体が生成し、高配位ケイ素種を経由してケイ素上のアルキニル基がビニリデンの $\alpha$ 炭素へ1,3-炭素転位し、アルキニルメチリデンベンゾオキサシロールが生成することを見出した。本反応は室温下で進行しており、これまでに報告されたシシルビニリデン錯体を経由する反応に比べて格段に温和な反応条件である。

Scheme 0.23.



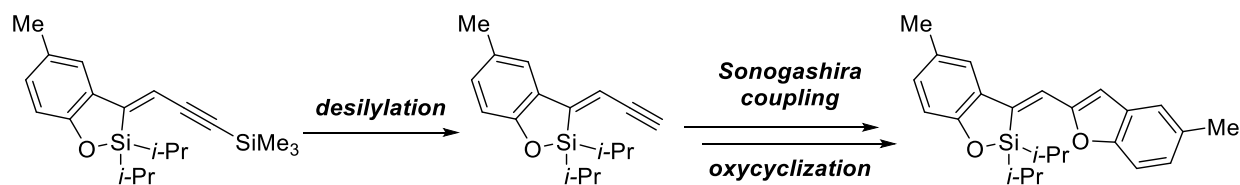
なお、ごく最近生越らにより、ケイ素上置換基の 1,3-炭素転位反応が報告された(Scheme 0.24.)<sup>26,27)</sup>。生越らの反応は、2-シリルベンズアルデヒドにニッケル NHC 触媒を反応させると、高配位ケイ素種を経由してケイ素上置換基がカルボニル炭素へ 1,3-炭素転位する。一方、筆者が見出した新規反応は、ケイ素と炭素の転位が連続的に進行するこれまでに報告例のない新規カスケード反応である。

Scheme 0.24.



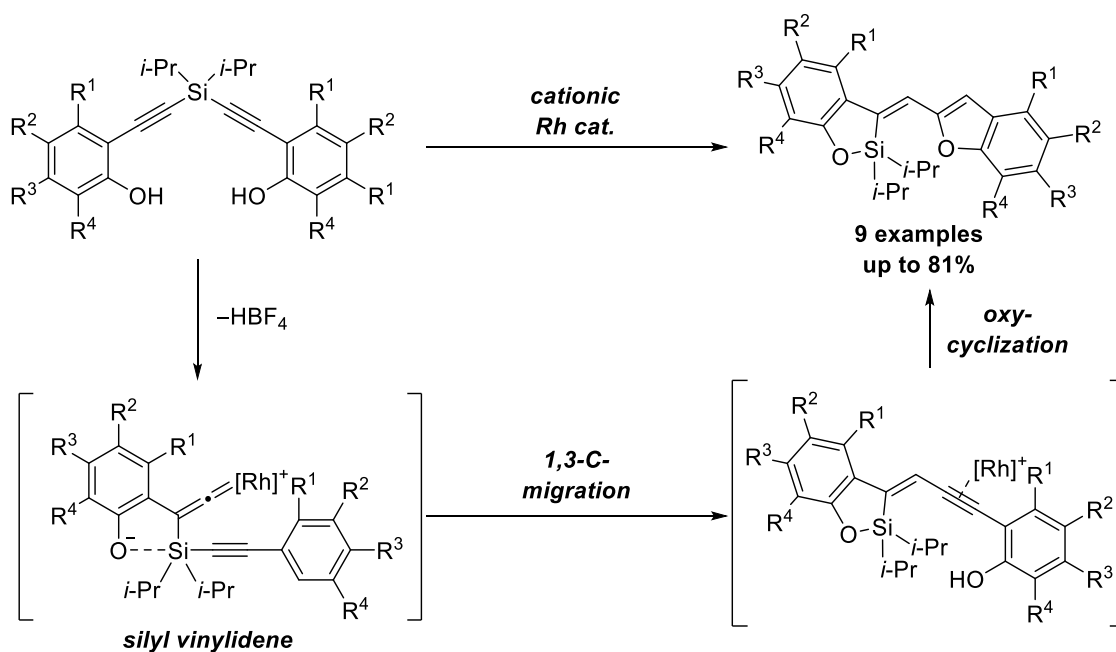
また、本反応によって生成した化合物はいずれも蛍光を示し、特にアルキン末端にトリメチルシリル基を有するものから種々変換反応を経て生成したベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロールは、溶液/固体状態ともに強い蛍光を示す新規蛍光骨格であることを見出した (Scheme 0.25.)。

Scheme 0.25.



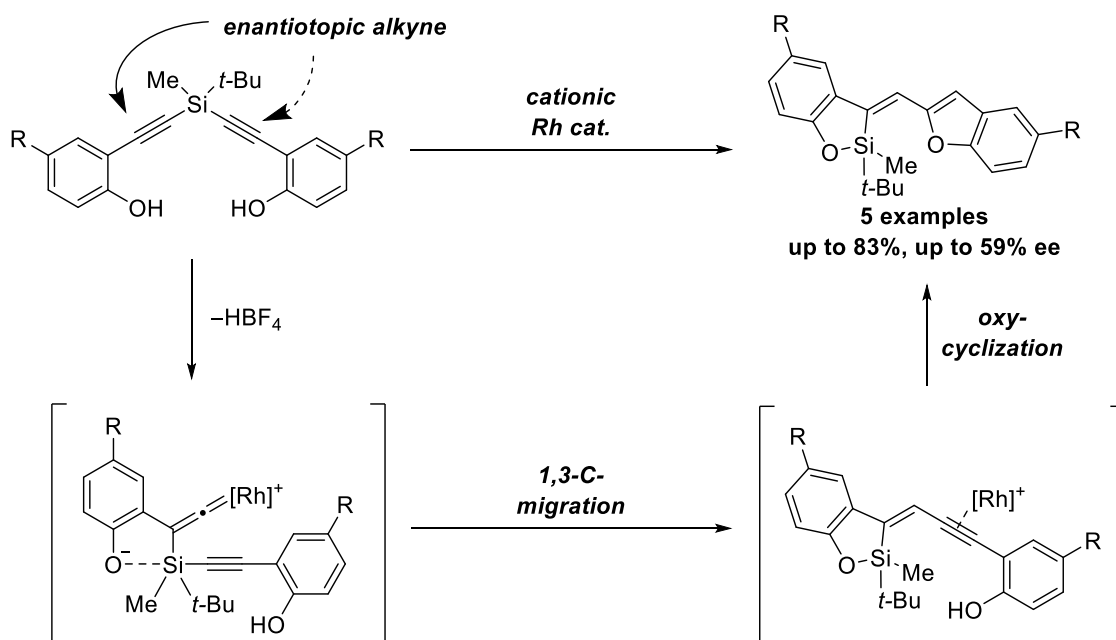
第二章では、対称なケイ素架称ジインを用いたベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロールの合成について述べる(Scheme 0.26.)。カチオン性ロジウム錯体触媒は  $\sigma/\pi$  結合活性化能を有するため基質設計や反応条件の精査によって連続的に異なる反応を進行させることが可能である。そこで筆者は、2つのアルキニルフェノール骨格を有する合成容易な対称なケイ素架橋ジインを反応基質に用いることで、ケイ素/炭素転位につづき、アルキニルフェノール部位のオキシ環化が連続的に進行し、第一章において見出した蛍光骨格が一挙に構築できることを見出した。

Scheme 0.26.



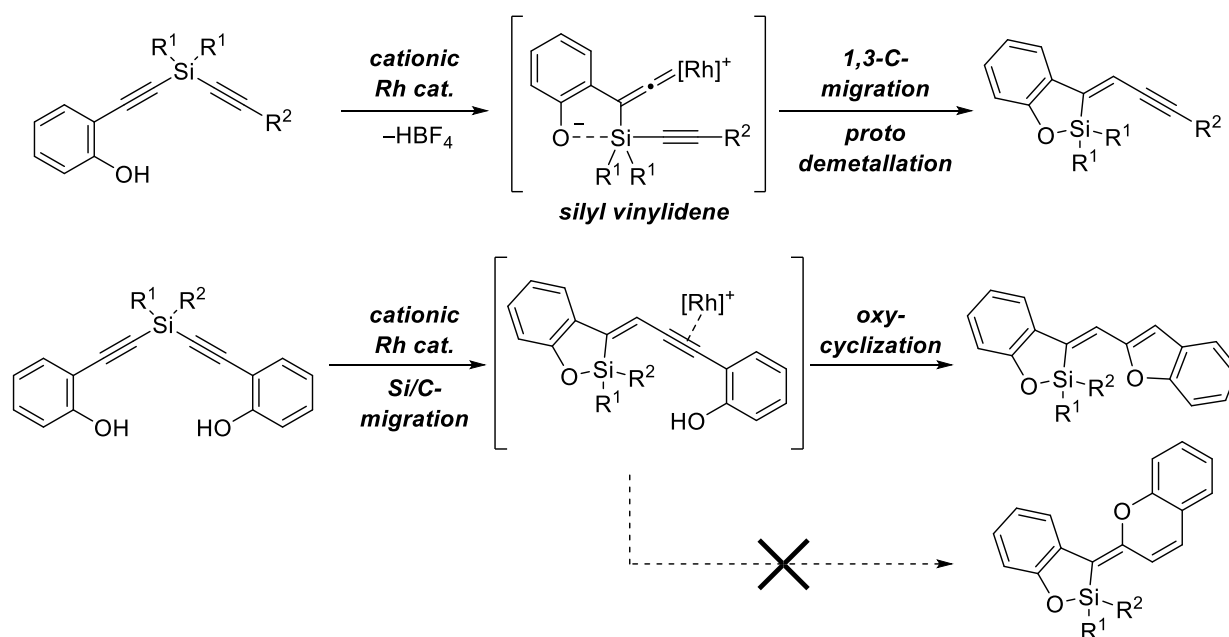
第三章では、不斉非対称化による不斉ケイ素中心構築反応について述べる(Scheme 0.27.)。炭素と同族体であるケイ素は、炭素同様に不斉中心の構築が可能であるが、反応性の違いから触媒的な合成法が限られている。そこで、ケイ素上に互いに異なるアルキル基を導入した Cs 対称なケイ素架橋ジインを用い、不斉非対称化による検討を行ったところケイ素上に不斉中心が誘起されることを見出した。

Scheme 0.27.



第四章では理論計算による反応機構の解明について述べる(Scheme 0.28.)。本反応では、シリルビニリデン錯体が温和な条件で生成しカスケード反応が進行する。先行研究からもフェノール部位が反応を促進していると考えられるが、詳細な反応機構は明らかにされていなかった。また、ケイ素上置換基の1,3-炭素転位反応についても詳細な知見は得られていないことから、理論計算を用いて詳細な反応機構を明らかにした。第二章、第三章において、クロメン骨格を有する副生成物が生成したが、この化合物は当初想定した中間体からは生成しないことから、異なる中間体および反応経路が示唆された。このため、オキシ環化における反応機構についても理論計算を用いて詳細を明らかにした。

Scheme 0.28.



第五章では得られた化合物の光学特性について述べる。本研究において生成した含ケイ素π共役化合物はいずれも蛍光し、ベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロールは固体状態においても非常に高い蛍光を示した(Figure 0.7.)。置換基の違いにより蛍光量子収率が著しく変化し、溶液/粉末/結晶/フィルム状態の違いにより蛍光波長や蛍光量子収率が大きく変化することを見出した。そこで筆者は、この特異な光学特性の発現機構を、理論計算および単結晶 X 線構造解析により解明することとした。

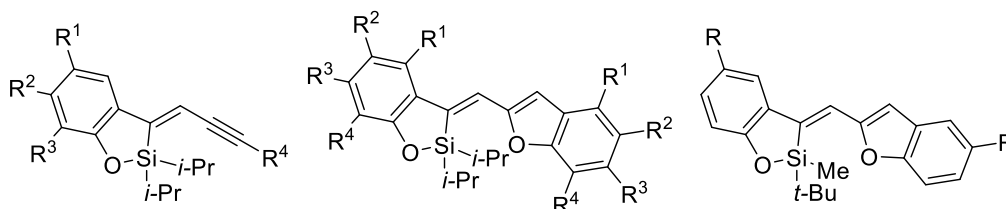


Figure 0.7. Structures of methylenedioxybenzoxasilole derivatives.

以上に述べた研究の詳細を、本論第一章から第五章にて述べる。

## 引用文献

- (1) (a) Lynam, J. M. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8238. (b) Antonova, A. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1521.
- (2) (a) Dixneuf, P. H. *Catal. Lett.* **2014**, *145*, 360. (b) Trost, B. M.; McClory, A. *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 164. (c) Varela, J. A.; Saa, C. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6450.
- (3) Tokunaga, M.; Wakatsuki, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2867.
- (4) Kondo, M.; Kochi, T.; Kakiuchi, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 32.
- (5) Merlic, C. A.; Pauly, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11319.
- (6) Kim, H.; Lee, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10180.
- (7) Miura, T.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 518.
- (8) Mamane, V.; Hannen, P.; Fürstner, A. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4556.
- (9) Watanabe, T.; Mutoh, Y.; Saito, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7749.
- (10) (a) Abbiati, G.; Marinelli, F.; Rossi, E.; Arcadi, A. *Isr. J. Chem.* **2013**, *53*, 856. (b) Barbour, P. M.; Marholz, L. J.; Chang, L.; Xu, W.; Wang, X. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 572. (c) Huang, L.; Arndt, M.; Goossen, K.; Heydt, H.; Goossen, L. J. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 2596.
- (11) (a) Tamao, K.; Ishida, N.; Tanaka, T.; Kumada, M. *Organometallics* **1983**, *2*, 1694. (b) Tamao, K. *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* **2008**, *84*, 123.
- (12) (a) Hatanaka, Y.; Hiyama, T. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 918. (b) Hiyama, T. *Chem. Rec.* **2008**, *8*, 337.
- (13) (a) Yamaguchi, S.; Xu, C. *J. Synth. Org. Chem Jpn.* **2005**, *63*, 1115. (b) Fukazawa, A.; Yamaguchi, S. *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 1386.
- (14) (a) Sakurai, H.; Kumada, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1964**, *37*, 1894. (b) Pitt, C. G.; Bock, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 28. (c) Kira, M.; Miyazawa, T.; Mikami, N.; Sakurai, H. *Organometallics* **1991**, *10*, 3793. (d) Yamaguchi, S.; Tamao, K. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 2.
- (15) Sakurai, H.; Nakadaira, Y.; Hosomi, A.; Eriyama, Y.; Hirama, K.; Kabuto, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8315.
- (16) Dankwardt, J. W. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5809.
- (17) Kanno, H.; Nakamura, K.; Noguchi, K.; Shibata, Y.; Tanaka, K. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1654.
- (18) Boyer, A.; Isono, N.; Lackner, S.; Lautens, M. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 6468.
- (19) Yamaguchi, S.; Tamao, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2327.
- (20) Uchida, M.; Izumizawa, T.; Nakano, T.; Yamaguchi, S.; Tamao, K.; Furukawa, K. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2680.
- (21) Yamaguchi, S.; Xu, C.; Tamao, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13662.
- (22) (a) Kyushin, S.; Ikarugi, M.; Goto, M.; Hiratsuka, H.; Matsumoto, H. *Organometallics* **1996**, *15*, 1067. (b) Hiratsuka, H.; Tanaka, M.; Horiuchi, H.; Naris; Yoshinaga, T.; Oba, M.; Nishiyama, K. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 71. (c) Kyushin, S.; Takemasa, N.; Matsumoto, H.; Horiuchi, H.; Hiratsuka, H. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 1048. (d) Hiratsuka, H.;

- Horiuchi, H.; Furukawa, Y.; Watanabe, H.; Ishihara, A.; Okutsu, T.; Tobita, S.; Yoshinaga, T.; Shinohara, A.; Tokitoh, N.; Oba, M.; Nishiyama, K. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 3868.
- (e) Horiuchi, H.; Tanaka, T.; Yoshimura, K.; Sato, K.; Kyushin, S.; Matsumoto, H.; Hiratsuka, H. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 662. (f) Kyushin, S.; Ishikita, Y.; Matsumoto, H.; Horiuchi, H.; Hiratsuka, H. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 64.
- (23) Shimizu, M.; Hiyama, T. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1516.
- (24) (a) Iida, A.; Yamaguchi, S. *Chem. Commun.* **2009**, 3002. (b) Mouri, K.; Wakamiya, A.; Yamada, H.; Kajiwara, T.; Yamaguchi, S. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 93. (c) Yamada, H.; Xu, C. H.; Fukazawa, A.; Wakamiya, A.; Yamaguchi, S. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 904.
- (25) (a) Luo, J.; Xie, Z.; Lam, J. W. Y.; Cheng, L.; Tang, B. Z.; Chen, H.; Qiu, C.; Kwok, H. S.; Zhan, X.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chem. Commun.* **2001**, 1740. (b) Hong, Y.; Lam, J. W.; Tang, B. Z. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361. (c) Mei, J.; Hong, Y.; Lam, J. W.; Qin, A.; Tang, Y.; Tang, B. Z. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5429.
- (26) (a) Hoshimoto, Y.; Yabuki, H.; Kumar, R.; Suzuki, H.; Ohashi, M.; Ogoshi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16752. (b) Kumar, R.; Hoshimoto, Y.; Yabuki, H.; Ohashi, M.; Ogoshi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11838.
- (27) Shintani, R.; Maciver, E. E.; Tamakuni, F.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 16955.



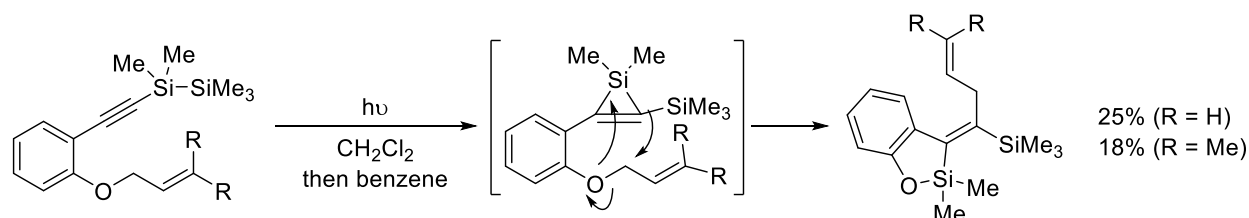
## 第一章

シリルビニリデン錯体生成を鍵とする  
1,3-炭素転位反応による  
アルキニルメチリデン-  
ベンゾオキサシロール誘導体の合成



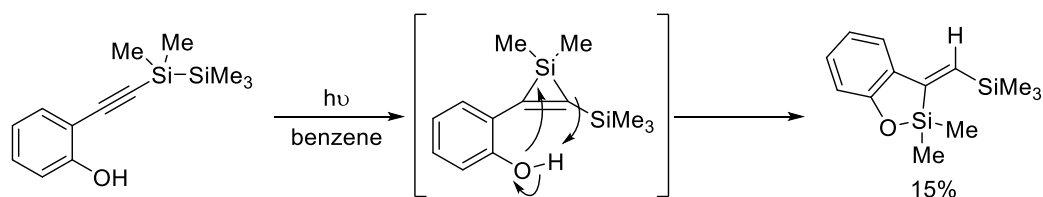
Park らは、アルキンの末端にジシランを有する基質を用い、ケイ素とアリル基の転位を伴った、メチリデンベンゾオキサシロール誘導体の合成を報告した(Scheme 1.3.)<sup>2a)</sup>。ジクロロメタン溶媒中、ジシランに光照射を行い、ベンゼンを加えると *E/Z* 選択的な転位反応によってメチリデンベンゾオキサシロール誘導体が生成する。ベンゼンを加えず、光照射のみを行った系ではシラシクロプロペンが生成したことから、シラシクロプロペンを中間体として経由し、熱で転位反応が進行していることが示唆された。

Scheme 1.3.



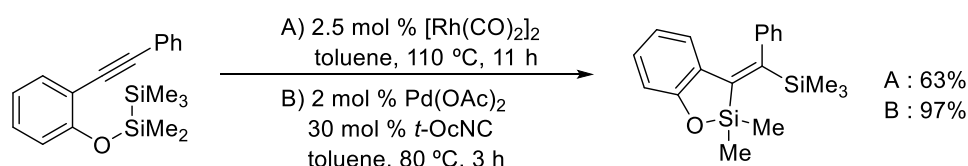
Park らは、以下に示すジシランからも光照射による同様の骨格構築反応を報告した(Scheme 1.4.)<sup>2b)</sup>。こちらにおいても同様にシラシクロプロペンを中間体として経由していることが示唆された。

Scheme 1.4.



松田らは、アルキン末端にフェニル基、水酸基がジシランで保護された基質を用い検討を行ったところ、ロジウム、パラジウムを用いた系において転位反応が進行し、メチリデンベンゾオキサシロール骨格を有する化合物が得られることを報告した(Scheme 1.5.)<sup>2c)</sup>。反応機構は明らかにされていない。

Scheme 1.5.



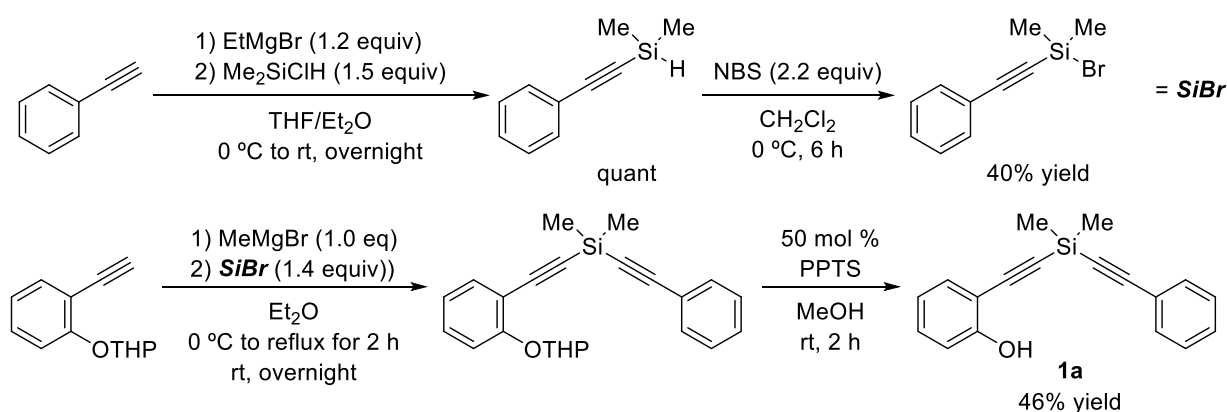
以上のように、メチリデンベンゾオキサシロール骨格の構築反応は、これまでに光反応、または遷移金属によるケイ素転位を伴った合成例が報告されている。しかし、基質適用範囲が限られ、詳細な機構は明らかにされていない。また、いずれの反応においてもメチリデンベンゾオキサシロール誘導体からの変換や、物性についての報告はなく、骨格の有用性も明らかにされていなかった。本研究では詳細な反応機構の解明とともに、メチリデンベンゾオキサシロール骨格の種々変換反応についても検討を行う。

本章では検討結果の詳細について述べる。

## 第二節 原料合成

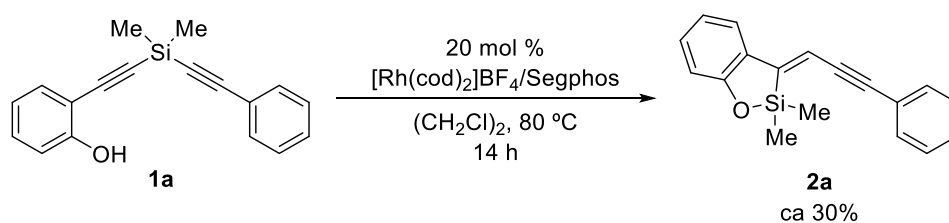
はじめに、ケイ素上にメチル基を有する反応基質の合成を検討した(Scheme 1.6.)。グリニャール交換によってフェニルアセチレンから Grignard 試薬を調製し、クロロシランに反応させてヒドロシランを得た。得られたヒドロシランに NBS を反応させてブロモシランへと変換した。グリニャール交換によって THP 保護されたエチニルフェノールから Grignard 試薬を調製し、ブロモシランと反応させた。さらに、PPTS を反応させて脱保護することで、アルキニルフェノール骨格を有し、ケイ素上にメチル基を有する非対称なケイ素架橋ジインを合成した。

Scheme 1.6.



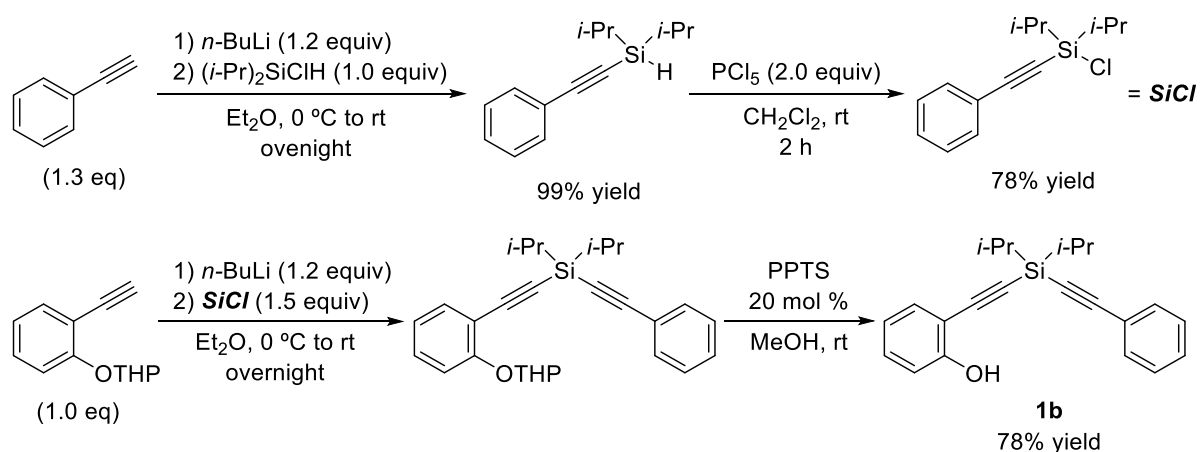
得られた基質 **1a** を用いてカチオン性ロジウム/Segphos 触媒を反応させたところ、想定していた転位反応が進行し、アルキニルメチリデンベンゾオキサシロール **2a** が生成したが、30%程度と低収率となった(Scheme 1.7.)。ベンゾオキサシロールは、ケイ素上置換基の嵩高さが化合物の安定性に関与しており、置換基が立体的に小さくなるほど化合物が不安定化する<sup>3)</sup>。このため、立体的に小さいメチル基を有する **1a** は不安定化し、反応系中やシリカゲル上で分解したと考えられる。

Scheme 1.7.



以上の結果から、生成物の安定化を目的として、より嵩高いイソプロピル基を有する反応基質の合成を検討した(Scheme 1.8)。フェニルアセチレンに、*n*-ブチルリチウムを反応させ、ジイソプロピルクロロシランと反応させてヒドロシランを合成し、得られたヒドロシランに五塩化リンを反応させてクロロシランへと変換した。THP 保護されたエチニルフェノールに、*n*-ブチルリチウムを反応させ、先に合成したクロロシランを反応させ、さらに、得られたジインに PPTS を反応させて THP を脱保護することで、アルキニルフェノール部位を有し、ケイ素上にイソプロピル基を有する非対称なケイ素架橋ジインを合成した。

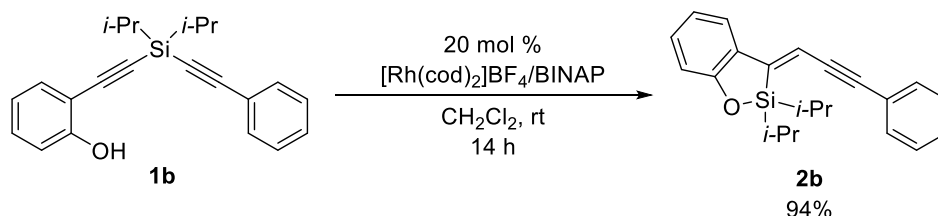
Scheme 1.8.



## 第三節 反応条件の検討

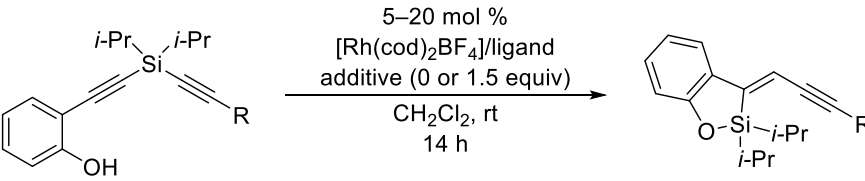
はじめに、ケイ素上に2つのイソプロピル基を有する基質 **1b** に、カチオン性ロジウム/BINAP 触媒を反応させたところ、想定する転位反応が進行し、アルキニルメチリデンベンゾオキサシロール **2b** が 94% 収率で得られた(Scheme 1.9.)。そこで **1b** をモデル基質として詳細な反応条件を検討することとした。

Scheme 1.9.



筆者は非対称なジイン **1b** をモデル基質として最適条件の検討を行った(Table 1.1.)。なお本反応では、水素化によりシクロオクタジエン/ノルボルナジエンを除去したロジウム錯体触媒を用いて検討を行った。種々ビスホスフィン配位子を用いて検討を行った結果(entry 1-6)、ビアリアル系配位子を用いると、いずれも原料が完全に消失し、高収率で目的とするベンゾフランメチリデンベンゾオキサシロール **2b** が得られた (entry 1-4)。特に、配位子に BIPHEP を用いると、最も高い収率で目的のベンゾオキサシロール **2b** が得られた。アルキル系のビスホスフィン配位子である dppb、dppe を用いた場合は原料の転化率が著しく低下し、収率が大きく低下した(entry 5,6)。また、触媒を水素化せずに反応させると、基質の転化率・収率共に大きく低下した(entry 7)。ビスホスフィン配位子を用いず、ロジウム前駆体のみを用いた場合も、構造の特定が困難な副生成物が多量に生成し、収率が大きく低下した(entry 8)。最後に、配位子に BIPHEP を用い、触媒量を 5 mol % にまで低減したところ、88%収率で目的生成物が得られたことからこれを最適条件とした(entry 9)。

一方、R にフェニルプロピル基を有する **1c** では、上記の最適条件は反応がまったく進行しないことが明らかとなった。筆者は、アルキル基により電子豊富な **1c** は、電子不足なカチオン性ロジウムに強く配位するために反応の進行が阻害されていると推測した。そこで、配位性の添加剤の検討を行った(entry 11-13)。はじめに、アセトニトリルを 1.5 当量添加して検討を行ったところ、ほぼ原料回収となり、目的生成物がまったく得られなかった(entry 11)。これは、アセトニトリルの強い配位能によって触媒が失活したためと考えられる。一方、THF、メタノールを 1.5 当量加えたところ、反応が進行し、THF では 84%、メタノールでは最も高い 89%収率で目的生成物が得られた(entry 12,13)。また、THF を溶媒として用いると、1.5 当量加えた系よりも収率が低下した(entry 14)。以上の結果から、電子豊富な基質を用いる系では、最適条件にさらに添加剤として 1.5 当量のメタノールを加えることとした。

Table 1.1. Optimization of reaction conditions<sup>a</sup>.


Reaction scheme:  $\text{1b (R=Ph)}$  or  $\text{1c [R=(CH}_2\text{)}_3\text{Ph]}$  reacts with  $5\text{--}20 \text{ mol } \%$   $[\text{Rh}(\text{cod})_2\text{BF}_4]/\text{ligand}$  additive (0 or 1.5 equiv) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  at  $\text{rt}$  for  $14 \text{ h}$  to form  $\text{2b (R=Ph)}$  or  $\text{2c [R=(CH}_2\text{)}_3\text{Ph]}$ .

| entry          | 1         | ligand                | catalyst (mol %) | additive (equiv) | convn. | yield (%) <sup>b</sup> |
|----------------|-----------|-----------------------|------------------|------------------|--------|------------------------|
| 1              | <b>1b</b> | BINAP                 | 20               | -                | 100    | 94                     |
| 2              | <b>1b</b> | Segphos               | 20               | -                | 100    | 82                     |
| 3              | <b>1b</b> | H <sub>8</sub> -BINAP | 20               | -                | 100    | 90                     |
| 4              | <b>1b</b> | BIPHEP                | 20               | -                | 100    | 98                     |
| 5              | <b>1b</b> | dppb                  | 20               | -                | 48     | 30                     |
| 6 <sup>c</sup> | <b>1b</b> | dppe                  | 20               | -                | 32     | 23                     |
| 7 <sup>d</sup> | <b>1b</b> | BIPHEP/cod            | 20               | -                | 21     | 10                     |
| 8              | <b>1b</b> | -                     | 20               | -                | 73     | 26                     |
| 9              | <b>1b</b> | BIPHEP                | 5                | -                | 100    | 88                     |
| 10             | <b>1c</b> | BIPHEP                | 5                | -                | 0      | 0                      |
| 11             | <b>1c</b> | BIPHEP                | 5                | MeCN (1.5)       | 10     | 0                      |
| 12             | <b>1c</b> | BIPHEP                | 5                | THF (1.5)        | 97     | 84                     |
| 13             | <b>1c</b> | BIPHEP                | 5                | MeOH (1.5)       | 100    | 89                     |
| 14             | <b>1c</b> | BIPHEP                | 5                | THF <sup>e</sup> | 100    | 76                     |

<sup>a</sup>Active catalysts were prepared through hydrogenation (1 atm, rt). <sup>b</sup>Isolated yield. <sup>c</sup> $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{BF}_4$  was used instead of  $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ . <sup>d</sup>Catalysts were used without hydrogenation. <sup>e</sup>THF (2.0 mL) were used instead of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

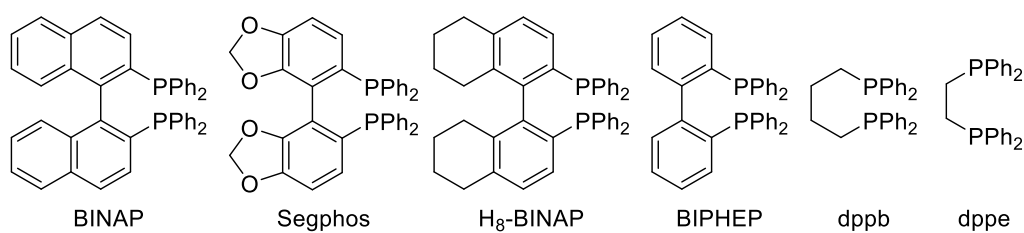
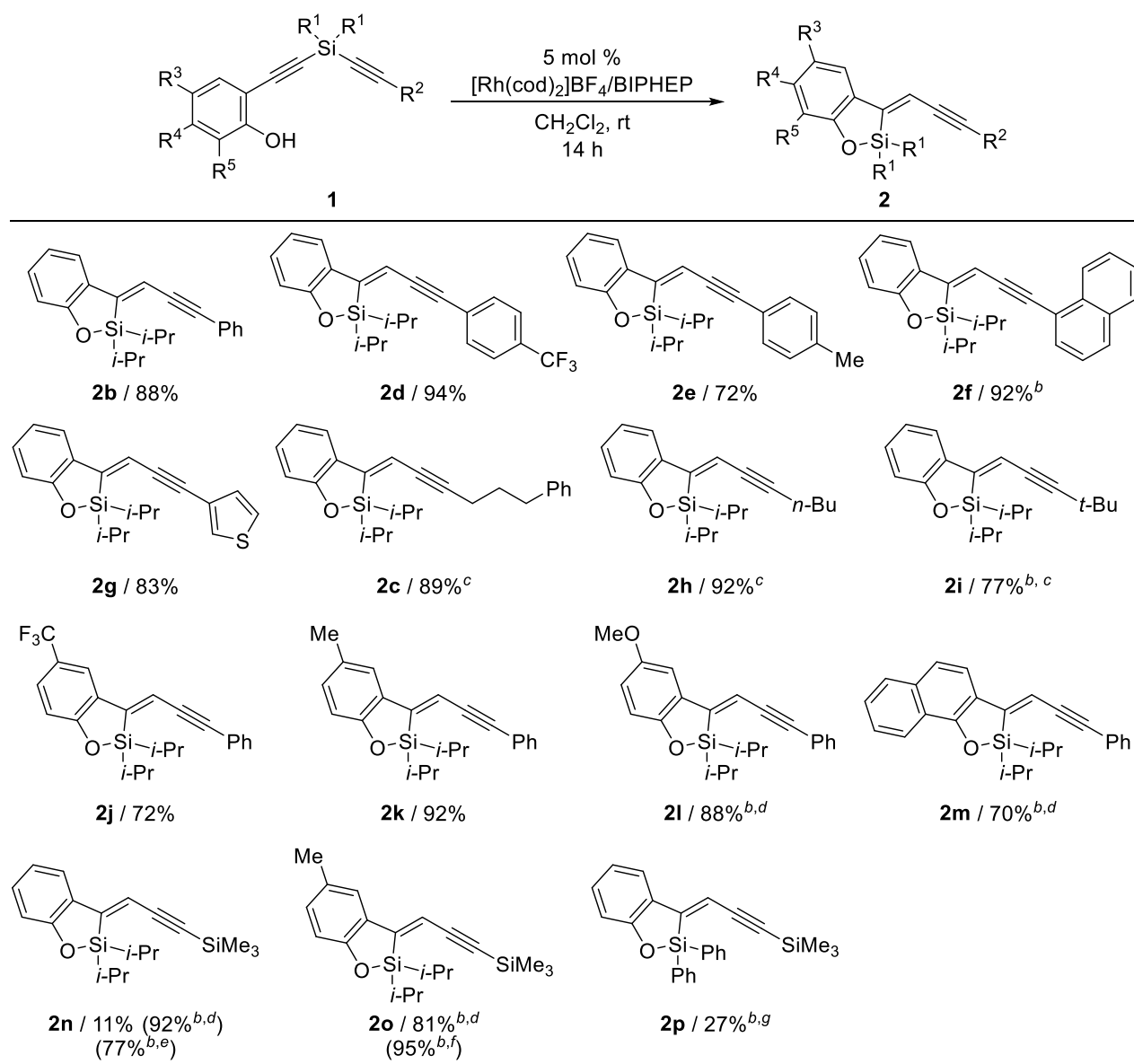


Figure 1.1. Structures of bisphosphine ligands.

## 第四節 基質の検討

最適条件を用いて、基質適用範囲の検討を行った(Table 1.2.)。アルキン末端( $R^2$ )には電子的、立体的に異なる様々なアール、アルキル基、ヘテロ環が導入可能であり、対応するベンゾオキサシロール誘導体が高収率で得られた。一方、立体的に嵩高い1-ナフチル、*t*-ブチル基(**1e**、**1h**)では高温条件(80 °C)を必要とした。アルキル系の置換基を有するものはメタノールの添加によって反応が進行した(**1b**、**1g**、**1h**)。フェノール上の置換基についても検討を行ったところ、電子求引/供与性置換基のいずれを有する基質においても反応が進行した。しかしながら、高い電子供与能を有する **1k**、嵩高い骨格を有する1-ナフトール誘導体では反応温度は80 °C、20 mol %の触媒量を必要とした。アルキン末端にトリメチルシリル基を有する **2m** は、室温ではほとんど反応が進行せず低収率であったが、反応温度を80 °C、触媒量を20 mol %にすることで、高収率で目的の化合物が得られた。さらに、それぞれ0.5 mmol、1.5 mmol スケールで反応を行ったところ、触媒量を2-3 mol %に低減しても高収率で目的生成物が得られた。ケイ素上にフェニル基を有する **2o** では、反応系が複雑化し低収率となった。緒言でも述べたように、ベンゾオキサシロールの安定性は置換基の嵩高さが影響しており、イソプロピル基をフェニル基に置換したことで生成物が不安定化したと考えられる。

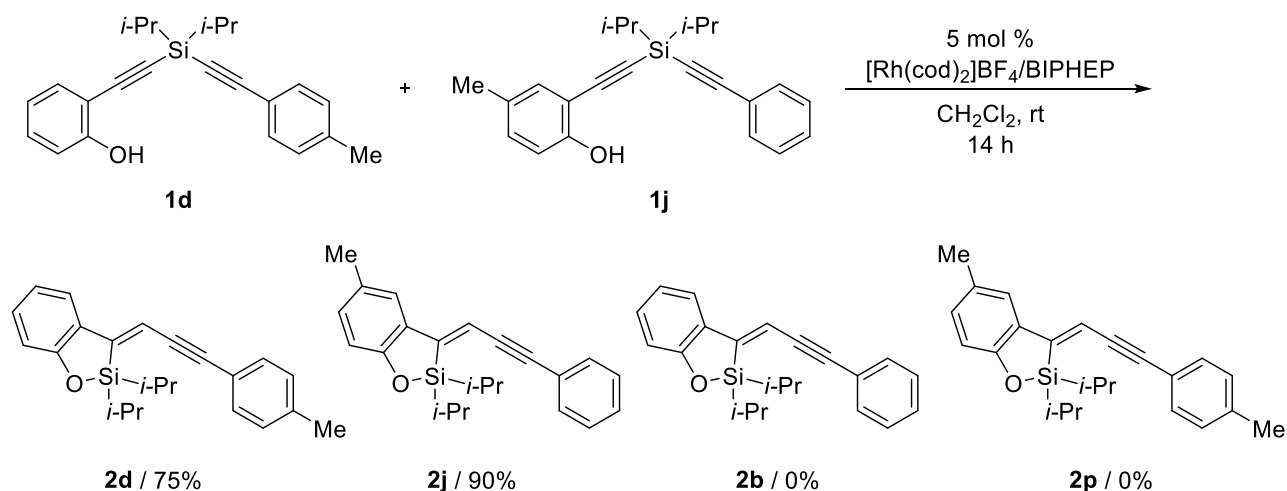
**Table 1.2.** Synthesis of alkynylmethylidene-benzoxasiloles through rhodium-catalyzed cycloisomerization<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>[Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (0.0050 mmol), BIPHEP (0.0050 mmol), **1** (0.10 mmol), and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.0 mL) were used. The given yields are for isolated products. <sup>b</sup>The reaction was conducted in (CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> (2.0 mL) at 80 °C. <sup>c</sup>MeOH (0.15 mmol) was added. <sup>d</sup>[Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (0.020 mmol) and BIPHEP (0.020 mmol) were used. <sup>e</sup>[Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (0.0020 mmol), BIPHEP (0.0020 mmol), **1 m** (0.50 mmol), and (CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> (0.5 mL) were used. <sup>f</sup>[Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (0.0450 mmol), BIPHEP (0.045 mmol), **1 n** (1.5 mmol), and (CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> (1.0 mL) were used. <sup>g</sup>The product could not be isolated in a pure form owing to its instability. The yield was determined by <sup>1</sup>H NMR.

## 第五節 反応機構の考察

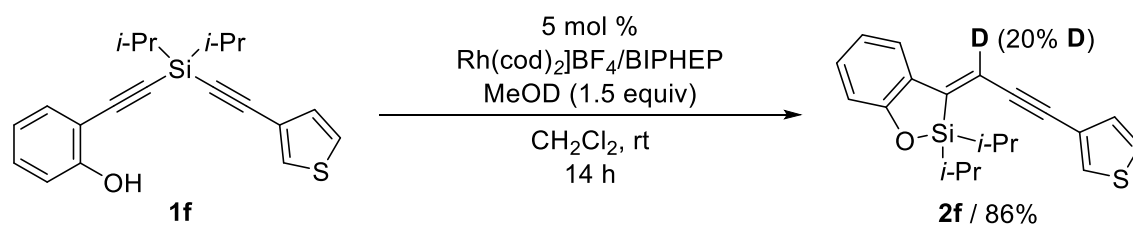
反応機構に関する知見を得るため、交差実験による検討を行った(Scheme 1.10.)。アルキン末端にトリル基を有する **1d** とフェノール上にメチル基を有する **1j** の 1:1 の混合物に、ロジウム/BIPHEP 触媒を反応させたところ、**2d**、**2j** のみが得られ、置換基が交差した化合物 **2b** と **2p** は得られなかった。この結果から、本反応における転位反応は分子内で進行していると考えられる<sup>4)</sup>。

Scheme 1.10.



また、反応基質に **1f** を用い、ロジウム/BIPHEP 触媒存在下、添加剤として重メタノールを 1.5 当量加えて検討を行ったところ、生成物のビニル位に 20% 重水素が取り込まれた(Scheme 1.11.)。

Scheme 1.11.

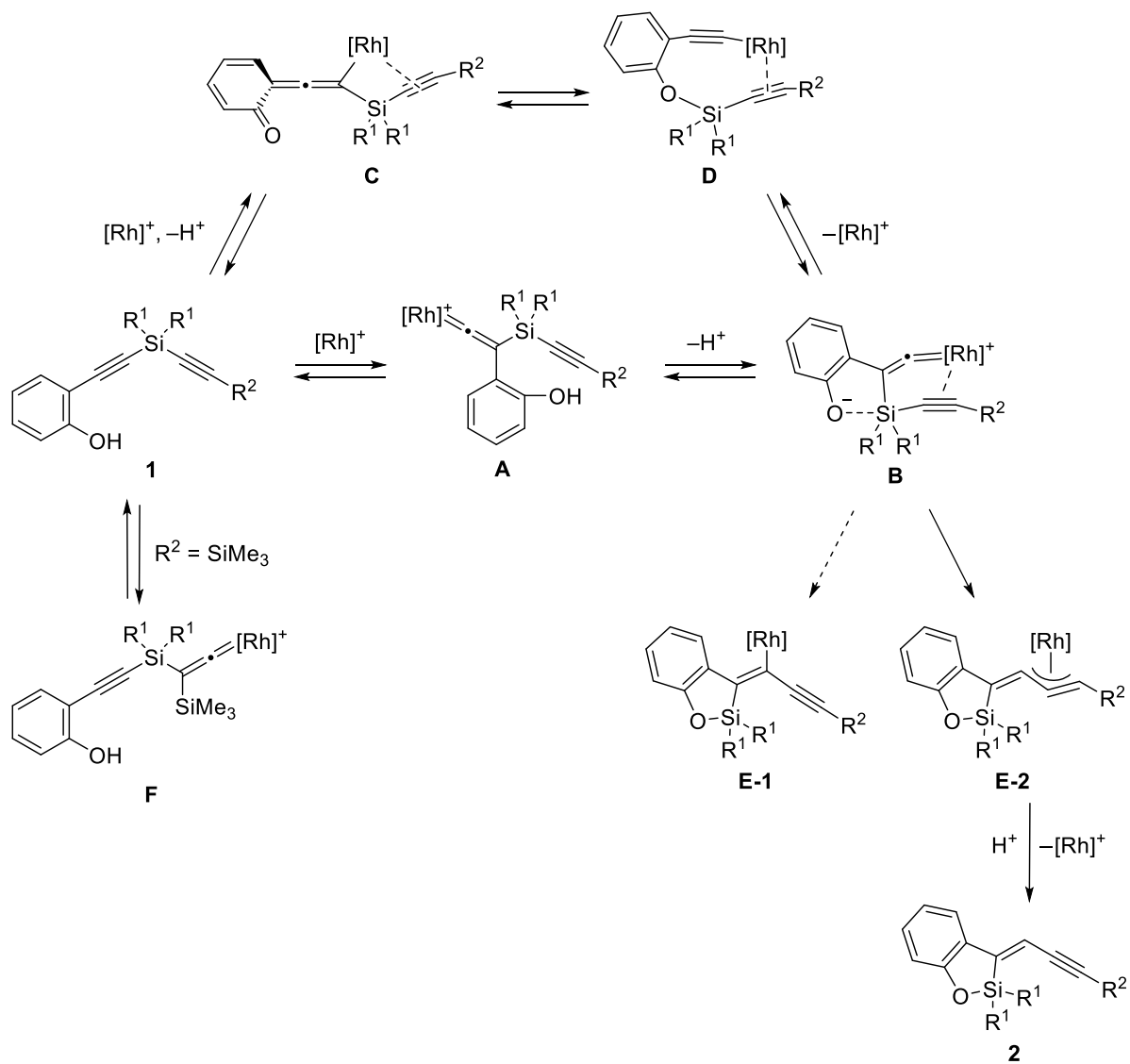


筆者は本反応の機構について、別途理論計算を用いた考察を行った。詳細は第四章にて述べるが、前述の実験結果と理論計算による結果を併せた反応機構を以下に示す(Scheme 1.12.)。これまでに報告されていた、シリルビニリデン錯体を中間体とする触媒反応は、1,2-ケイ素転位によるシリルビニリデン錯体の生成が提唱されていた<sup>5)</sup>。しかし、本反応では ONIOM 法を用いた計算の結果、2通り( $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}$ , or  $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{C} \rightarrow \mathbf{D} \rightarrow \mathbf{B}$ )の反応経路が存在することが明らかとなった。脱プロトン化したジイン  $\mathbf{1}$  にロジウムが反応する経路では、ロジウムの求電子的活性化によるフェノールの脱芳香族化が進行し、 $\eta^3$ -アレニル/プロパルギルロジウム  $\mathbf{C}$  が生成する。さらに形式的な Brook 転位である 1,5-ケイ素転位が進行することでロジウムアセチリド錯体  $\mathbf{D}$  が生成し、炭素ケイ素結合形成を伴う環形成によりシリルビニリデン錯体  $\mathbf{B}$  が生成する。一方、ジイン  $\mathbf{1}$  の脱プロトン化が進行しない経路では、従来提唱されていた 1,2-ケイ素転位が進行しシリルビニリデン錯体  $\mathbf{A}$  が生成する。さらに脱プロトン化が進行することでシリルビニリデン錯体  $\mathbf{B}$  が生成するが、前者は後者に比べてエネルギー的により有利であることが理論計算により明らかにされた。したがって本反応ではフェノールの脱芳香族化を伴う経路( $\mathbf{1} \rightarrow \mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}$ )で反応が進行すると考えられる。

脱プロトン化により高配位ケイ素種を形成している  $\mathbf{B}$  は、ケイ素上のアルキニル基がケイ素上から脱離し、ビニリデン錯体の  $\alpha$  炭素へ 1,3-炭素転位し、ビニルロジウム  $\mathbf{E-1}$  もしくは  $\eta^3$ -アレニル/プロパルギルロジウム  $\mathbf{E-2}$  が生成すると考えられる。DFT 法を用いた計算の結果、 $\eta^3$ -アレニル/プロパルギルロジウム  $\mathbf{E-2}$  は  $\mathbf{E-1}$  よりもエネルギー的に有利であり、IRC 計算からも  $\mathbf{A}$  から  $\mathbf{E-2}$  が生成することが示された。よって本反応ではシリルビニリデン錯体  $\mathbf{A}$  からの 1,3-炭素転位反応により  $\eta^3$ -アレニル/プロパルギルロジウム  $\mathbf{E-2}$  が生成すると考えられる。計算結果の詳細は第四章にて述べる。また、交差実験の結果から(Scheme 1.10.)、1,3-炭素転位反応は分子内で進行する。最後にプロトン化により脱メタル化することで目的のアルキニルメチリデンベンゾオキサシロール  $\mathbf{2}$  が生成する。なお、重メタノールの添加実験から、プロトン化による脱メタル化の段階において重水素が取り込まれたと考えられる(Scheme 1.11.)。

アルキン末端  $\mathbf{R}^2$  に嵩高いナフチル、*t*-ブチル基を有する  $\mathbf{1f}$ ,  $\mathbf{1i}$  は、中間体  $\mathbf{B}$  を生成した際にロジウム触媒との立体反発がおきるために 1,3-炭素転位の進行が妨げられる。このため、反応進行に高温条件を必要としたと考えられる。2つのシリル基を有する  $\mathbf{1n-p}$  では、いずれのケイ素においても 1,2-ケイ素転位が進行すると考えられるが、アルキン末端のトリメチルシリル基が転位したジシリルビニリデン錯体  $\mathbf{F}$  は、フェノールの水酸基がケイ素から離れているために環化反応が進行しない。このため、目的のベンゾオキサシロールのみが生成したと考えられる。

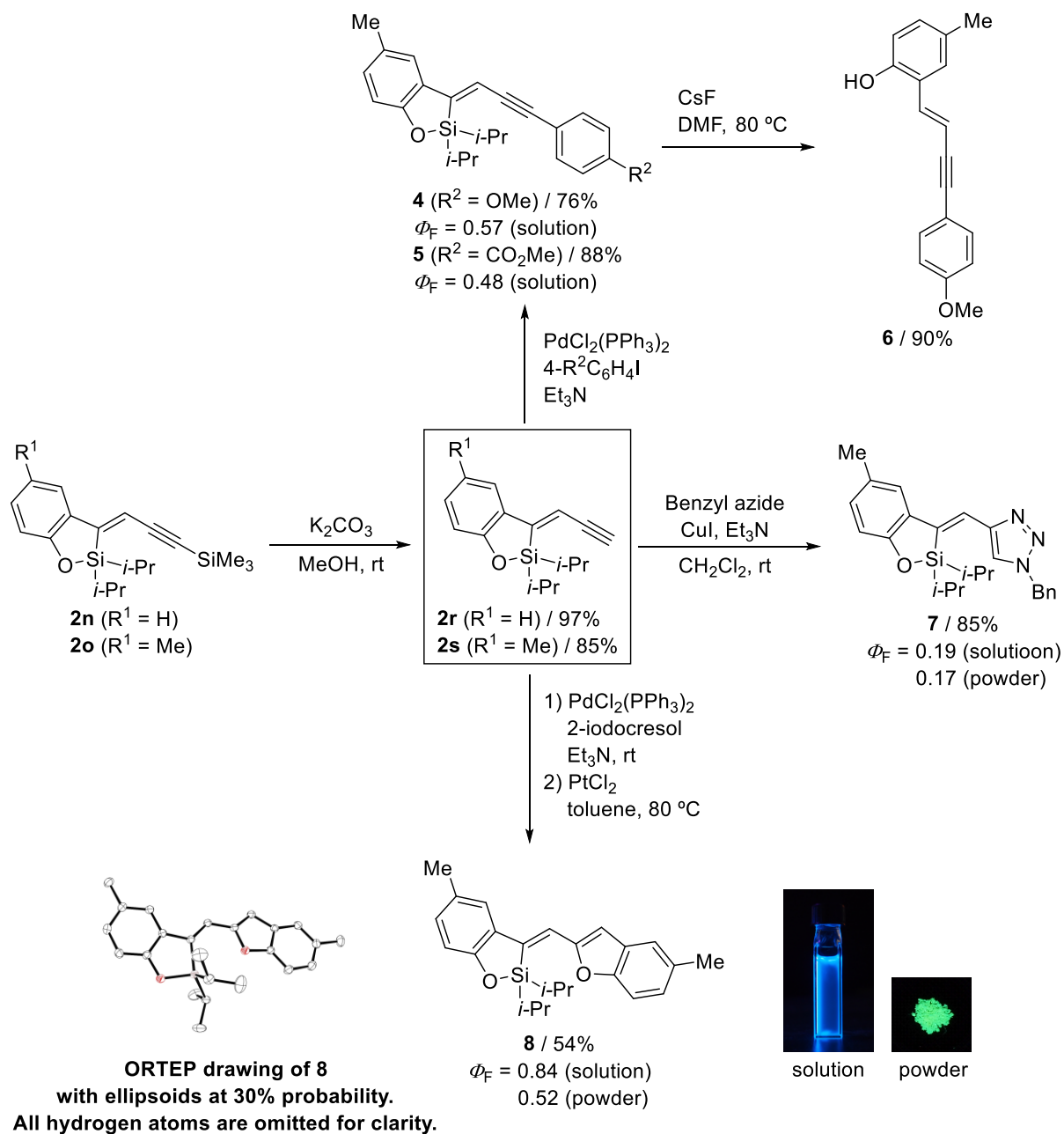
Scheme 1.12.



## 第六節 生成物の変換

つぎに生成物の変換反応を検討した(Scheme 1.13.)。アルキン末端にトリメチルシリル基を有する化合物 **2n**、**o** をメタノール溶媒中、炭酸カリウムを反応させることで、脱シリル化により高収率で末端アルキン **2r**、**s** へと変換した。末端アルキン **2s** に、菌頭カップリングにより、アニソール/安息香酸メチルを導入することで、第四節の検討において合成されていない **4**、**5** が良好な収率で得られた。第一節で述べたように、本反応では基質合成に *n*-ブチルリチウムを用いることから、エステル部位を有する **5** のような、対応する基質の合成が困難な骨格であっても末端アルキン **4** を経由することで合成が可能である。さらに **4** を、DMF 溶媒中フッ化セシウムと反応させることで、脱シリル化により多置換エンインが高収率で生成した。末端アルキン **2s** に、1,3-双極子付加環化反応によりベンジルアジドを反応させると、トリアゾール骨格を有する **7** が高収率で生成した。化合物 **4**、**5**、**7** はいずれも蛍光を示したことから、さらなる蛍光特性の向上を目的としてベンゾフラン骨格の導入を検討した。詳細は第五章の緒言にて述べるが、ベンゾフラン骨格は共役部位を架橋することで、効率的に共役し強い蛍光を示すことが報告されている<sup>9)</sup>。はじめに菌頭カップリングによりヨードフェノールを導入し、つづけて白金触媒によるオキシ環化を進行させたところ、中程度の収率でベンゾフラン骨格を有するベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロール **8** が生成した。ヘキサン溶液から得た結晶を用いた単結晶 X 線構造解析の結果から、**8** の構造は確認された。得られた化合物 **4**、**5**、**7**、**8** はいずれも蛍光を示し、特にベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロール **8** は、溶液/粉末状態ともに強い蛍光を示し、いずれにおいても高い蛍光量子収率を示した。また、溶液状態では青色に蛍光したのに対し、粉末状態では長波長シフトした緑色の蛍光を示した。光学特性に関する詳細は第五章にて述べる。

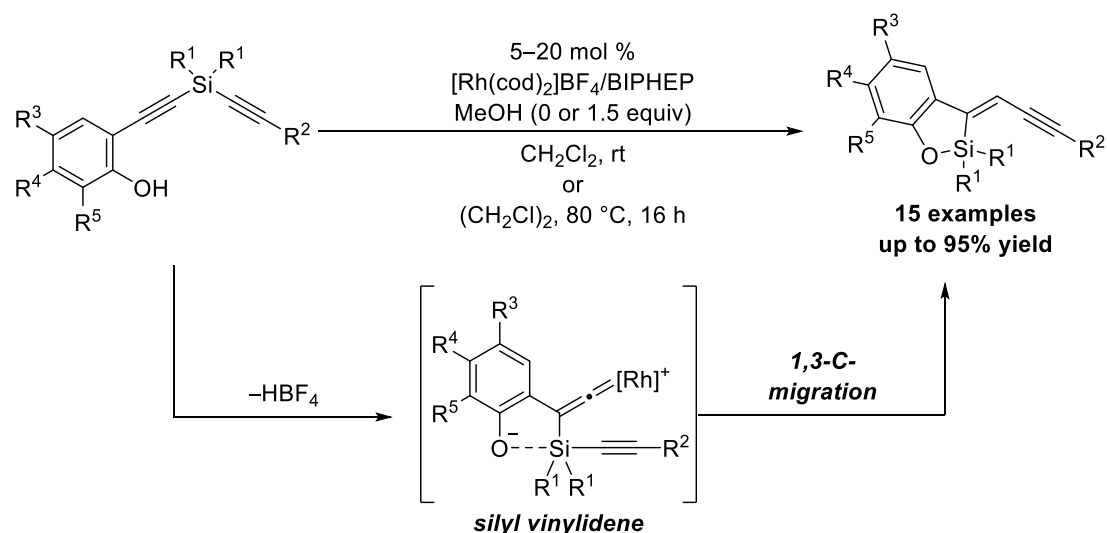
Scheme 1.13.



## 第七節 まとめ

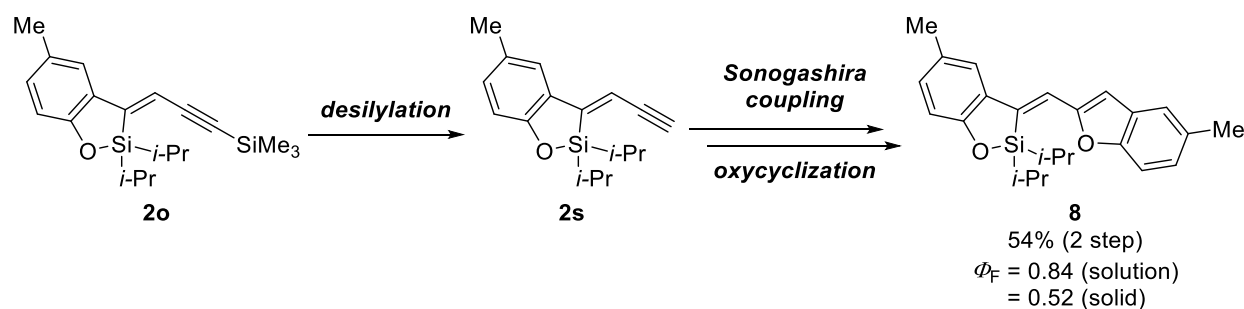
以上のように筆者は、カチオン性ロジウム/BIPHEP 触媒存在下、アルキニルフェノール部位を有する非対称なケイ素架橋ジエンを基質に用いると、ケイ素転位によりシリルビニリデン錯体が生成し、連続的にケイ素上アルキニル基の 1,3-炭素転位が進行する新規カスケード反応を見出した(Scheme 1.14.)。新規カスケード反応は幅広い基質で進行し、良好な収率で目的生成物が得られた。

Scheme 1.14.



アルキン末端にシリル基を有する **2o** は、脱シリル化により末端アルキン **2s** へと変換可能であり、これを鍵中間体とすることで様々な変換が可能であることを見出した。特に、ベンゾフラン骨格を導入したベンゾフランニルメチリデンベンゾオキサシロール **8** は、溶液/粉末状態ともに強い蛍光を示す新規蛍光骨格であることを見出した (Scheme 1.15.)。

Scheme 1.15.



## 引用文献

- (1) Shintani, R.; Kurata, H.; Nozaki, K. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11378.
- (2) (a) Shim, S. C.; Park, S. K. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6891. (b) Park, S. K. *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, *144*, 167. (c) Matsuda, T.; Ichioka, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 3175.
- (3) Martinez-Solorio, D.; Hoye, A. T.; Nguyen, M. H.; Smith, A. B., 3rd *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2454.
- (4) (a) Kumar, R.; Hoshimoto, Y.; Yabuki, H.; Ohashi, M.; Ogoshi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11838. (b) Hoshimoto, Y.; Yabuki, H.; Kumar, R.; Suzuki, H.; Ohashi, M.; Ogoshi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16752.
- (5) (a) Sakurai, H.; Nakadaira, Y.; Hosomi, A.; Eriyama, Y.; Hirama, K.; Kabuto, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8315. (b) Dankwardt, J. W. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5809. (c) Kim, H.; Lee, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10180.
- (6) Tsuji, H.; Nakamura, E. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 396.

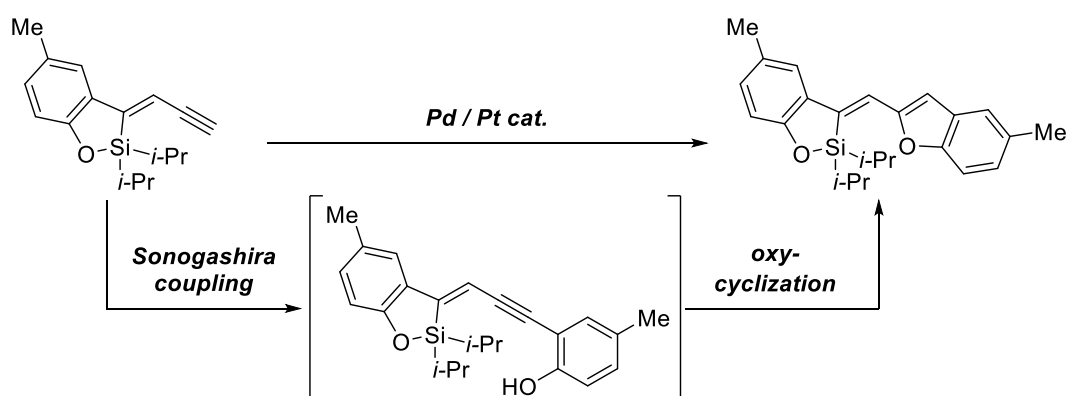
## 第二章

シリルビニリデン錯体生成を鍵とする  
1,3-炭素転位、 $\pi$ 結合活性化による  
オキシ環化を経由した  
ベンゾフラニルメチリデン-  
ベンゾオキサシロール誘導体の合成

## 第一節 緒言

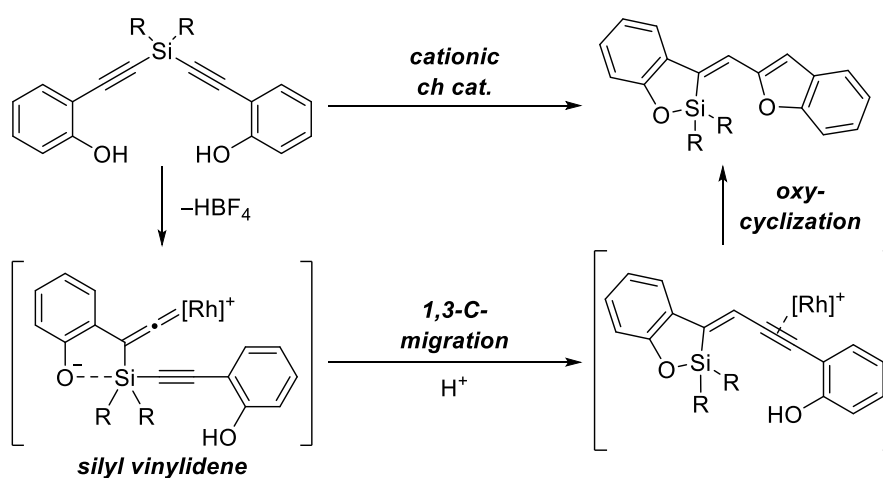
第一章において筆者は、アルキニルフェノール部位を有する非対称なケイ素架橋ジインに、カチオン性ロジウム錯体触媒を反応させると、ケイ素転位によるシリルビニリデン錯体の生成、アルキニル基の1,3-炭素転位が進行し、アルキニルメチリデンベンゾオキサシロールが生成することを述べた。また、末端アルキンの変換反応により得られたベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロールは、溶液および固体状態ともに高い蛍光量子収率で発光する新規蛍光骨格であることを見出した(Scheme 2.1.)。

Scheme 2.1.



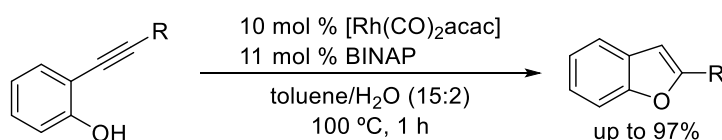
この新規蛍光骨格は構造と光学特性との相関に興味をもたれるが、多段階の合成過程を必要とした。そこで筆者は、新規蛍光骨格が対称な置換基を有することから、アルキニルフェノールを2つ有する対称なケイ素架橋ジインを基質に用いることで、ケイ素転位、アルキニルフェノールの転位に続き、 $\pi$ 結合活性化によるオキシ環化が連続的に進行するカスケード反応が進行し、合成容易な基質から目的とする蛍光骨格を一挙に構築できるのではないかと着想した(Scheme 2.2.)。

Scheme 2.2.



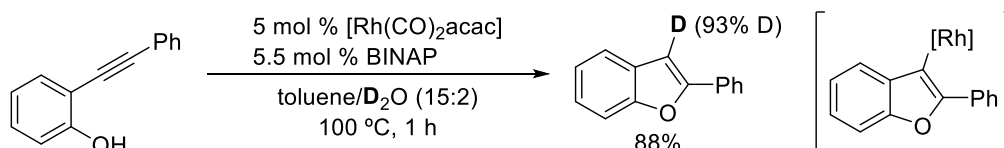
カスケード反応は、単工程で多段階の反応が進行することにより反応工程を短縮し、副生する廃棄物を削減できる原子効率に優れた合成手法である<sup>1)</sup>。遷移金属錯体は酸化的付加および求電子置換による $\sigma$ 結合活性化能や<sup>2)</sup>、不飽和結合との錯形成による $\pi$ 結合活性化能を有する<sup>3)</sup>。このため、単一の遷移金属錯体を用いて $\sigma/\pi$ 結合共に連続的に活性化することができれば、高効率な新規カスケード反応の開発が可能である。Lautens らは、ロジウム触媒を用いたアルキニルフェノールの環化異性化を鍵とする種々カスケード反応を報告した<sup>4)</sup>。はじめに、ロジウム触媒のルイス酸性を利用した $\pi$ 結合活性化によるアルキニルフェノールの環化異性化について検討を行い、2位が置換されたベンゾフランが高収率で生成することを明らかにした(Scheme 2.3.)。アルキン末端にアリアル基やアルキル基など様々な置換基を有する基質において反応が進行し、対応するベンゾフラン誘導体が生成した。なお、序論第二節においても述べたようにアルキン末端にトリイソプロピルシリル基を有する基質においても転位反応は進行せず、 $\pi$ 結合活性化による環化異性化が進行し、2-シリルベンゾフランが生成した。

Scheme 2.3.



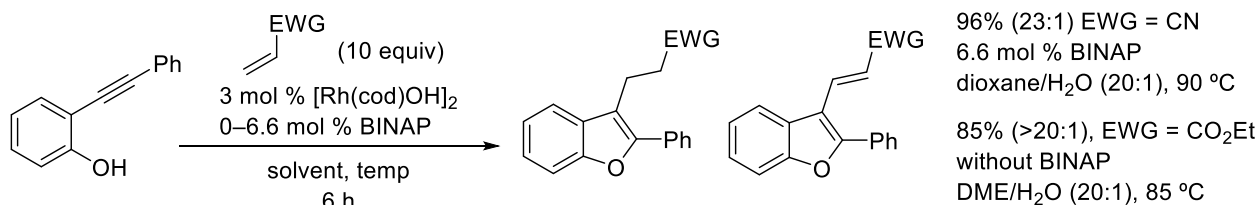
Lautens らは反応溶媒に重水を用いると、ベンゾフランの3位にほぼ定量的に重水素が取り込まれることを明らかにした(Scheme 2.4.)。この結果から、ビニルロジウム種がプロトン化により脱メタル化する反応機構が示唆された。

Scheme 2.4.



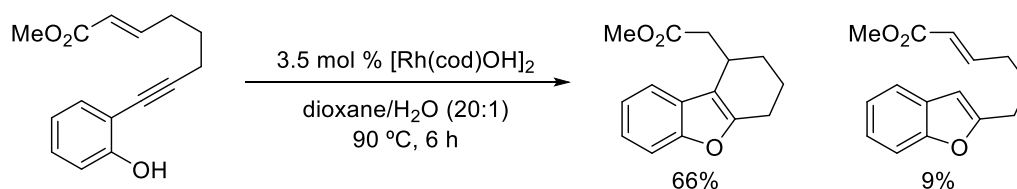
重水素化実験の結果から、Lautens らは電子不足アルケンを過剰量加えて反応を行ったところ、プロトン化が抑制され、連続的に求電子付加反応が進行することでベンゾフランの3位がアルキル化されることを見出した(Scheme 2.5.)。アルキン末端に様々なアリアル基、アルキル基を有する基質において反応が進行し、高収率かつ高選択的に目的の反応が進行する。しかし、 $\beta$ 水素脱離によるオレフィン化を抑制するため、基質にあわせて反応条件を精査する必要があった。

Scheme 2.5.



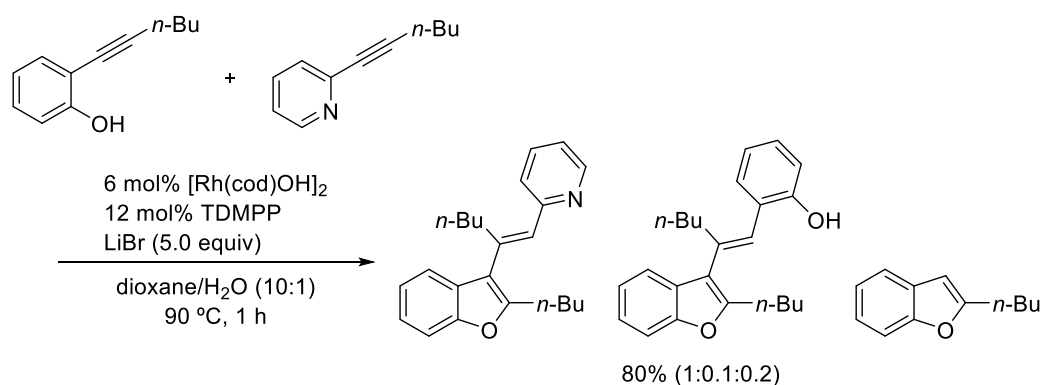
さらに Lautens らは、アルキン末端に求電子部位を有する基質を用いることで、分子内求電子付加反応が連続的に進行し、三環性化合物がワンポットで生成することを明らかにした(Scheme 2.6.)。しかし、求電子付加が進行せずベンゾフラン骨格のみが構築された化合物が生成するため、反応を完全に進行させるために反応条件のさらなる精査が必要であった。

Scheme 2.6.



また Lautens らは求電子剤としてアルケンの代わりにアルキンを用いた検討を行い、ベンゾフランの3位のアルケニル化が進行することを明らかにした(Scheme 2.7.)。この反応では、アルキンを用いることで $\beta$ 水素脱離による副反応が抑制される。また、アルキンに配位性のピリジンを導入することで *E/Z* 選択的にアルケニル化した化合物が主生成物として得られる。

Scheme 2.7.

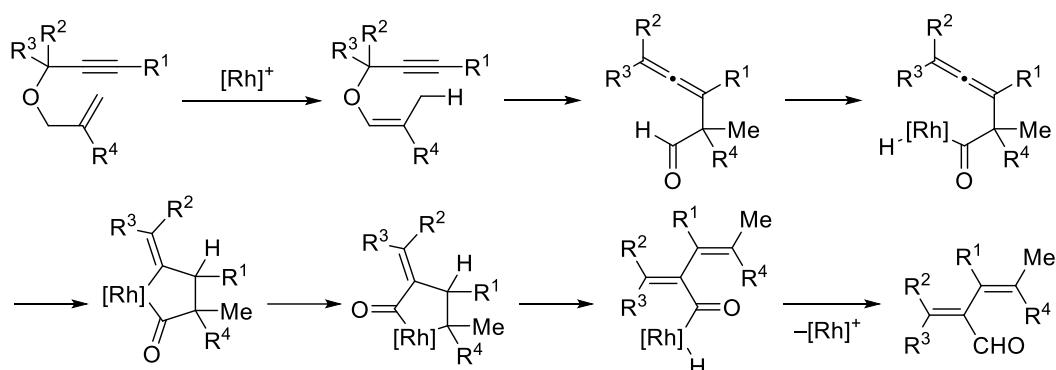


Lautens らは次のような反応機構を提唱している(Scheme 2.8.)。ロジウム $\pi$ 結合活性化により、環化異性化が進行することでベンゾフラン骨格が形成され、プロトン化による脱メタル化が進行することで一置換ベンゾフランが生成する。一方、電子不足アルケン存在下では求電子付加反応により3位のアルキル化が進行し、エチニルピリジン存在下ではピリジンがロジウムに配位し、*E/Z* 選択的なアルケニル化が進行することで、それぞれ二置換ベンゾフランが生成する。



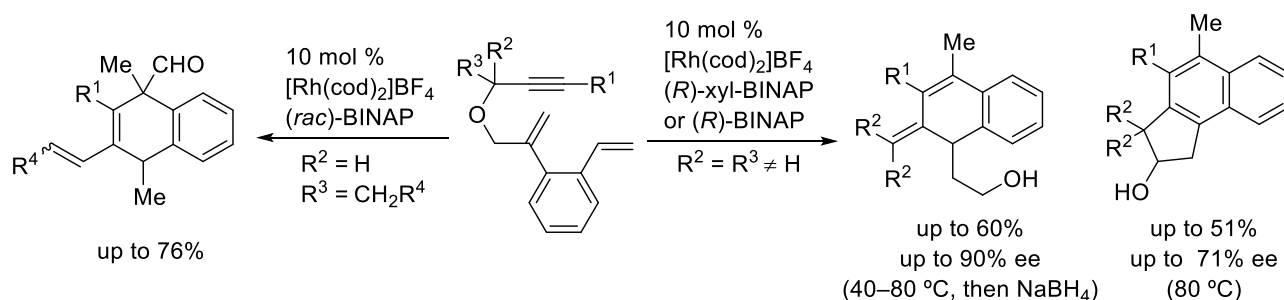
反応機構は以下のように推定される(Scheme 2.10.)。室温条件では、アリル位 C-H 結合の活性化によるアルケンの異性化とプロパルギルクライゼン転位が進行し<sup>10)</sup>、アレニルアルデヒドが生成する。この化合物は不安定なため、水素化ホウ素ナトリウムにより還元することでアルコールとして単離される。高温条件下では、アルデヒドの C-H 結合活性化によるヒドロアシル化が進行してロダサイクルを形成し<sup>11)</sup>、続くカルボニル基の転位とロジウムの還元的脱離によりジエナルが生成する。このように反応温度の精査によりカスケード反応の進行が制御される。

Scheme 2.10.



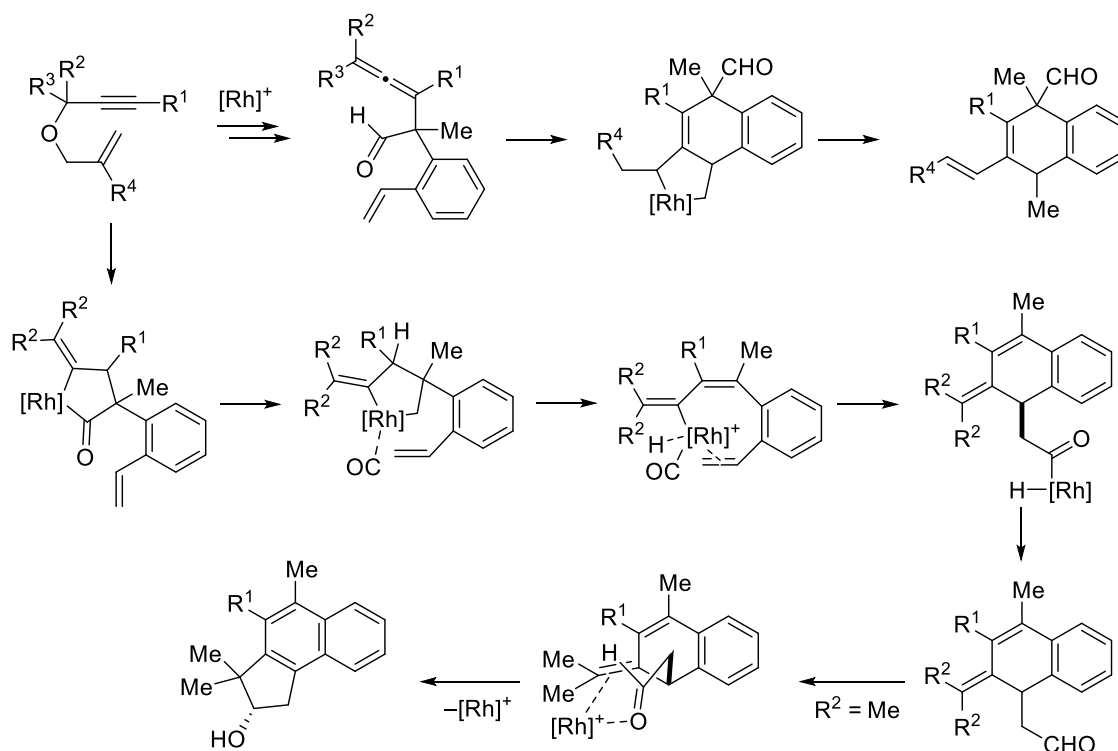
2012年の報告では、1,6-エンインを基本骨格とし、スチレン部位に新たにオレフィン部位を導入した基質を用いることで、反応がさらに連続的に進行し、ジヒドロナフタレンとナフタレン誘導体が選択的に得られることを報告した(Scheme 2.11.)。

Scheme 2.11.



反応機構は以下のように推定される。先述のカスケード反応と同様に、アリル位 C-H 結合の活性化によりアルケンが異性化し、プロパルギルクライゼン転位が進行する。次に、 $R^2=H$  の基質ではアレンとビニル基がロダサイクルを形成し、 $\beta$ 水素脱離が進行することでビニル置換ジヒドロナフタレンが生成する。また、 $R^2 \neq H$  の基質では、ヒドロアシル化によりロダサイクルを形成し<sup>11)</sup>、室温条件ではカルボニルの転位とロジウムの還元的脱離によりジヒドロナフタレンアルデヒドが生成する。生成したアルデヒドを水素化ホウ素ナトリウムによって還元することでアルコール体が生成する。高温条件下では、さらにカルボニルエン反応<sup>12)</sup>が進行することでナフタレン誘導体が生成する(Scheme 2.12.)。このように、反応基質の適切な位置に置換基を導入することで、さらに連続的に反応を進行させることが可能となる。

Scheme 2.12.



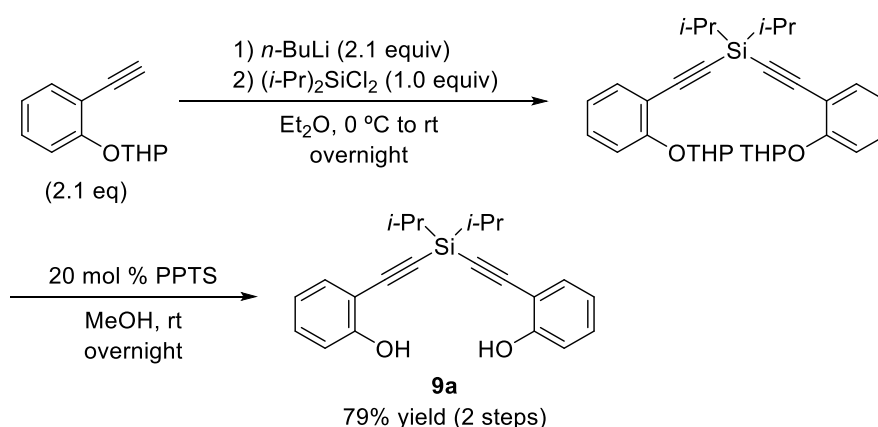
以上よりカスケード反応は、適切な基質設計を施した反応基質に、多様な活性化能を有する触媒を反応させることで進行し、反応を短工程化することに加え、段階的な反応では困難な骨格構築反応を可能とする優れた合成手法である。当研究室では、カチオン性ロジウム錯体触媒による $\pi$ 結合活性化を鍵反応に含むカスケード反応を報告していることから、ケイ素/炭素に転位に続きアルキンの $\pi$ 結合活性化によるオキシ環化を連続的に進行させる先述の基質設計は妥当なものだと考えられる。

本章では検討結果の詳細について述べる。

## 第二節 原料合成

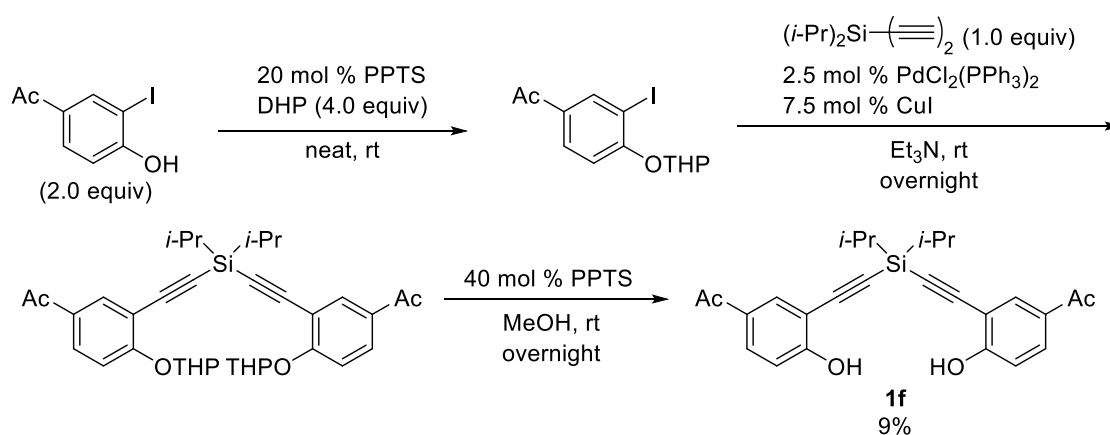
はじめに筆者は、アルキニルフェノール部位を2つ有する対称なケイ素架橋ジインの合成を検討した (Scheme 2.13.)。THP 保護されたアルキニルフェノールに *n*-ブチルリチウムを反応させ、ジイソプロピルジクロロシランと反応させることで、THP 保護されたケイ素架橋ジインを得た。つづけてメタノール溶媒中、PPTS を反応させることで THP を脱保護し、目的とする対称なケイ素架橋ジイン **9a** を 79% 収率で得た。

Scheme 2.13.



上記の合成経路は *n*-ブチルリチウムを用いるため、カルボニル基を有する基質の合成には不適である。そこで筆者は、既に合成が報告されている、ジエチニルジイソプロピルシランを用いた合成についても検討を行った (Scheme 2.14.)。はじめに、3-ヨード-4-ヒドロキシアセトフェノンを、PPTS と反応させて THP 保護し、ヘキサンでろ過して保護体を得た。得られた保護体とジエチニルジイソプロピルシランとの菌頭カップリングによって THP 保護体を合成し、さらに PPTS を反応させて THP を脱保護することで、目的の対称ジインを 9% 収率で得た。

Scheme 2.14.

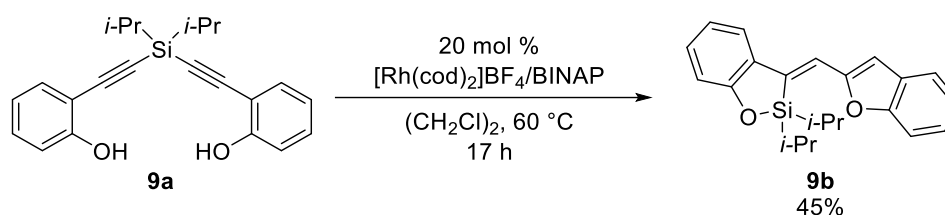


以上より筆者は、*n*-ブチルリチウムを用いた合成法、または、ジエチニルジイソプロピルシランを用いた菌頭カップリングによる合成法により、幅広い置換基パターンを有する基質を合成した。

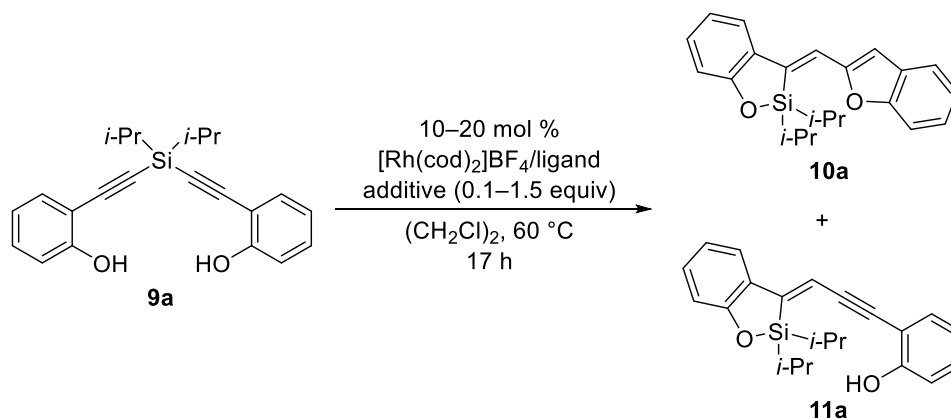
## 第三節 反応条件の検討

筆者は、初期検討として対称ジイン **9a** を反応基質に用い、配位子として BINAP、触媒量 20 mol %、反応温度 60 °C で検討を行った。検討の結果、目的とするベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロール誘導体 **9b** が 45% 収率で得られることを見出した(Scheme 2.15.)。そこで、収率の向上を目指し反応条件のさらなる検討を行った。

Scheme 2.15.



対称ジイン **9a** をモデル基質として最適条件の検討を行った(Table 2.1.)。なお本反応では、水素化によってシクロオクタジエン/ノルボルナジエンを除去したロジウム錯体触媒を用いて検討を行った。はじめに触媒量 20 mol %、BINAP を配位子に用い、反応温度 60 °C で検討を行ったところ、カスケード反応が進行し、目的のベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロール誘導体が得られた。しかし、特定の困難な副生成物が多量に生成し、収率は中程度となった(entry 1)。アルキニルメチリデンベンゾオキサシロール誘導体の合成(第一章)において、電子豊富な基質を用いた反応系では、配位性の添加剤によって反応が促進されたことから添加剤の検討を行った<sup>13)</sup>。添加剤として THF、メタノールを加えたところ、THF は収率が 7% 向上し 52%、メタノールでは 15% 向上し 60% 収率で目的生成物が得られたことからメタノールを最適な添加剤とした(entry 2-3)。さらに、メタノールの添加量を低減し、0.5、0.1 当量でも検討したところ、メタノールを 0.1 当量加えた系において最も高い 74% 収率で目的生成物が得られた(entry 4)。また、触媒を水素化せずに反応させると、反応はまったく進行せず原料回収となった(entry 5)。つぎに、種々ビスホスフィン配位子を用いて検討を行った結果(entry 7-10)、BINAP と Segphos において最も高い収率で目的生成物が得られた(entry 6-7)。アルキニルメチリデンベンゾオキサシロールの合成と同様に、アルキル系配位子である dppe では収率が著しく低下し、フェノール誘導体 **11a** が主生成物として得られた(entry 10)。さらに、触媒量を 10 mol % に低減したところ、BINAP では反応が完結し、触媒量が 20 mol % の系と同程度の 73% 収率で目的生成物が得られた(entry 11)。一方、Segphos を用いた系では反応が完結せず、フェノール誘導体 **11a** が主生成物として得られた。反応温度を 60 °C から室温に下げたところ、基質はすべて消費されたが、目的生成物の収率は大きく低下し、フェノール誘導体 **11a** が主生成物として得られた(entry 13)。

Table 2.1. Optimization of reaction conditions<sup>a</sup>.

| entry           | ligand                | catalyst<br>(mol%) | additive<br>(equiv) | yield<br>(%) <sup>b</sup> |     |
|-----------------|-----------------------|--------------------|---------------------|---------------------------|-----|
|                 |                       |                    |                     | 10a                       | 11a |
| 1               | BINAP                 | 20                 | -                   | 45                        | -   |
| 2               | BINAP                 | 20                 | THF (1.5)           | 52                        | -   |
| 3               | BINAP                 | 20                 | MeOH (1.5)          | 60                        | -   |
| 4               | BINAP                 | 20                 | MeOH (0.5)          | 72                        | -   |
| 5               | BINAP                 | 20                 | MeOH (0.1)          | 74                        | -   |
| 6 <sup>c</sup>  | BINAP/cod             | 20                 | MeOH (0.1)          | 0                         | 0   |
| 7               | Segphos               | 20                 | MeOH (0.1)          | 74                        | 0   |
| 8               | H <sub>8</sub> -BINAP | 20                 | MeOH (0.1)          | 52                        | 13  |
| 9               | BIPHEP                | 20                 | MeOH (0.1)          | 72                        | -   |
| 10 <sup>d</sup> | dppe                  | 20                 | MeOH (0.1)          | 7                         | 36  |
| 11              | BINAP                 | 10                 | MeOH (0.1)          | 73                        | -   |
| 12              | Segphos               | 10                 | MeOH (0.1)          | 19                        | 40  |
| 13 <sup>e</sup> | BINAP                 | 20                 | MeOH (0.1)          | 9                         | 63  |

<sup>a</sup>[Rh(cod)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> (0.010-0.020 mmol), ligand (0.010-0.020 mmol), **9a** (0.10 mmol), additive (0.010-0.15 mmol), and (CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> (1.0 mL) were used. Active catalysts are prepared through hydrogenation (1 atm, rt). <sup>b</sup>Isolated yield.

<sup>c</sup>Catalysts were used without hydrogenation. <sup>d</sup>[Rh(nbd)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> was used instead of [Rh(cod)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>. <sup>e</sup>At rt.

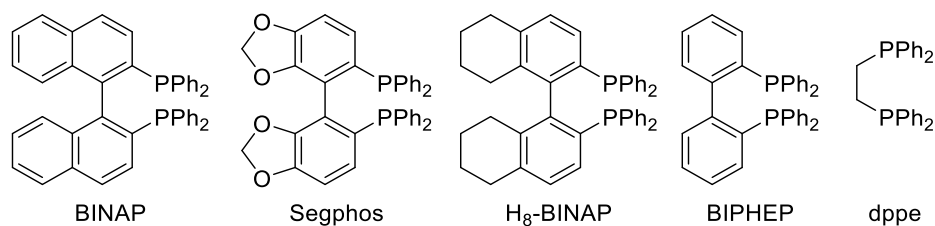
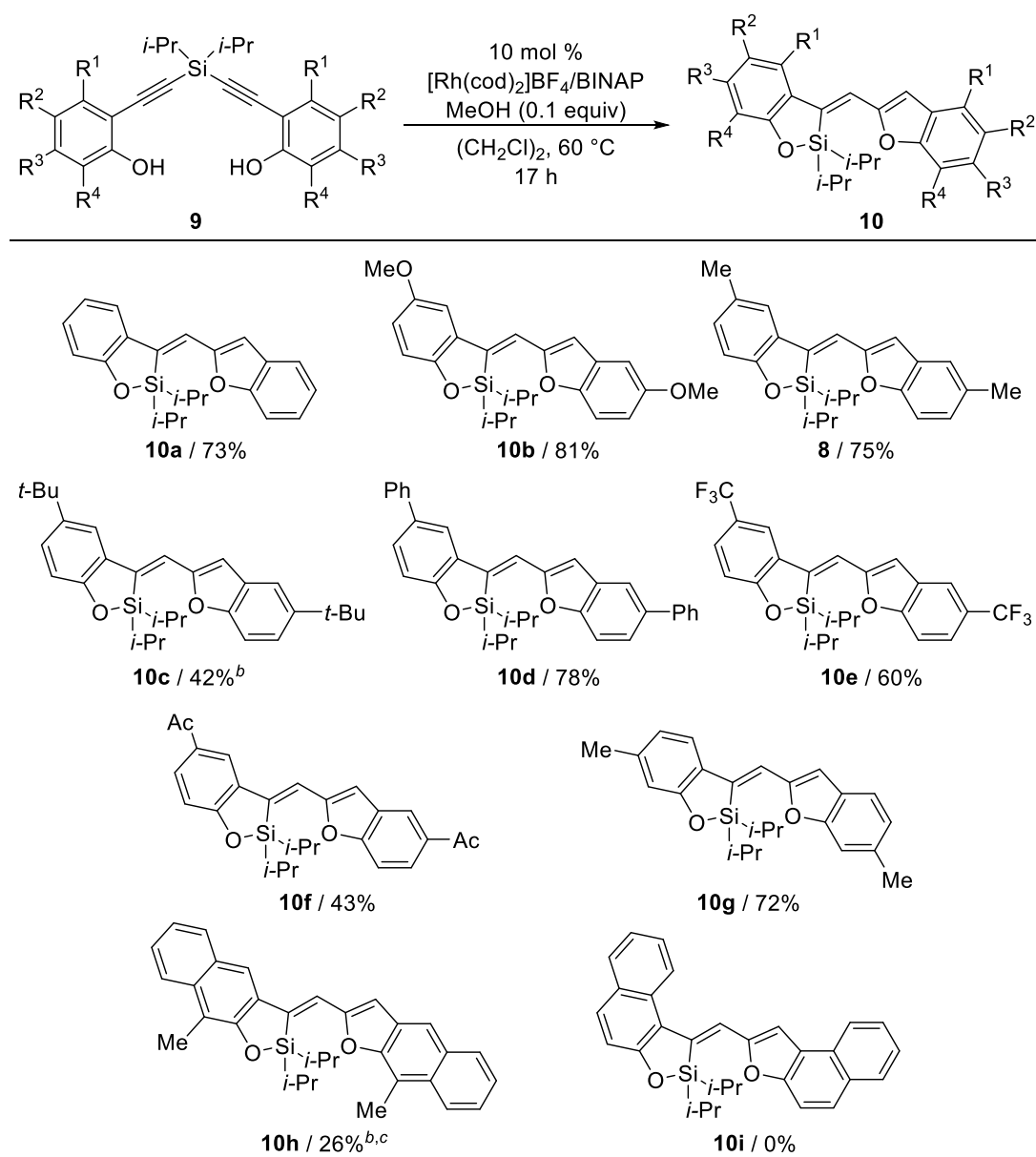


Figure 2.1. Structures of bisphosphine ligands.

## 第四節 基質の検討

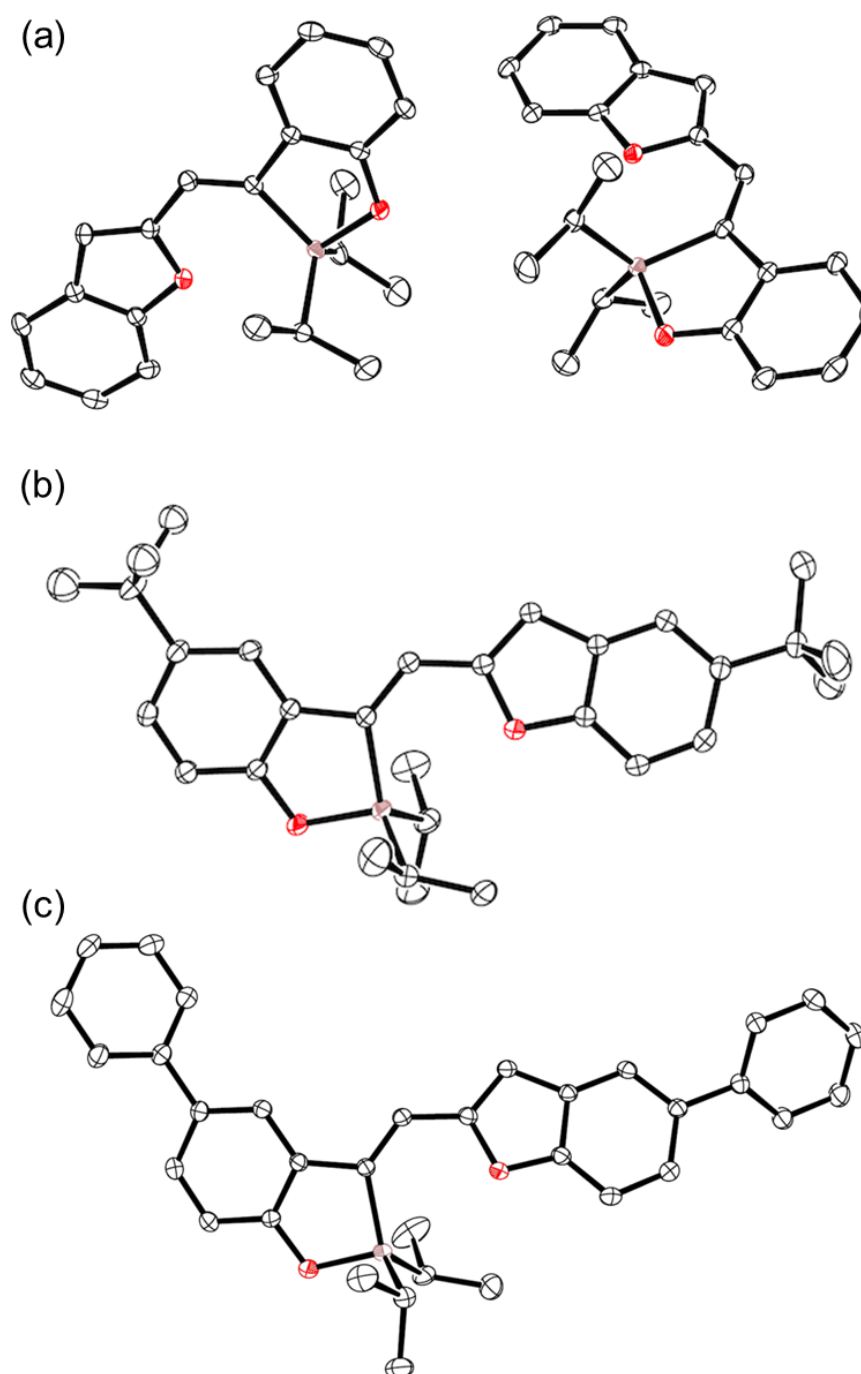
最適条件を用いて、基質適用範囲の検討を行った(Table 2.2.)。電子的/立体的に異なる様々な置換基がメタ位、パラ位に導入された幅広い基質において反応が進行した。電子豊富である **10a-b, 8, 10g** では電子不足な基質(**10e, f**)に比べて高収率で目的生成物が得られた。一方、嵩高い置換基である *t*-ブチル基を有する **10c** では、触媒量 20 mol %、反応温度は 80 °C を必要とした。同様に嵩高い 2-ナフトール誘導体である **9h** と **9i** では、1-エチニル-2-ナフトール誘導体 **9i** は反応が進行せず 3-エチニル-2-ナフトール **9h** では、低収率ながら目的の生成物 **10h** が得られたが触媒量 20 mol %、反応温度は 80 °C を必要とした。

**Table 2.2.** Synthesis of benzofuranylmethylene-benzoxasiloles through rhodium-catalyzed cycloisomerization<sup>a</sup>.



<sup>a</sup> $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$  (0.010 mmol), BINAP (0.010 mmol), **9** (0.10 mmol),  $\text{MeOH}$  (0.010 mmol), and  $(\text{CH}_2\text{Cl})_2$  (1.0 mL) were used. Active catalysts were prepared through hydrogenation (1 atm, rt). <sup>b</sup> $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$  (0.020 mmol) and BINAP (0.020 mmol) were used. <sup>c</sup>At 80 °C for 16 h.

化合物 **10a**、**10c**、**10d** は、ヘキサン溶液から得られた単結晶を用いて単結晶X線構造解析を行い構造を確認した。構造を以下に示す(Figure 2.2.)。

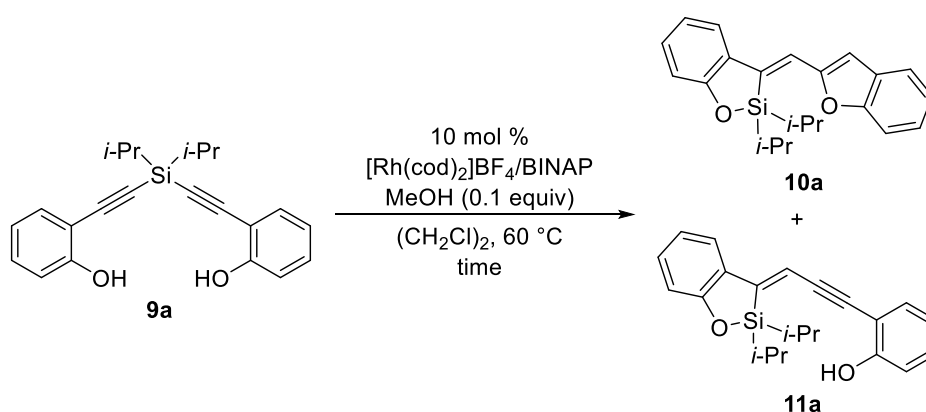


**Figure 2.2.** ORTEP drawings of crystallographically nonequivalent molecules of **10a** (a) and ORTEP drawings of **10c** (b) and **10d** (c) with ellipsoids at 30% probability. All hydrogen and disordered atoms are omitted for clarity.

## 第五節 反応機構の考察

経時変化による生成物の変化を観測した(Scheme 2.16.)。最適条件下、反応基質 **9a** を用い、反応時間を 1 時間、3 時間でそれぞれ生成物を単離した。反応開始 1 時間で原料はすべて消費されていたが、フェノール誘導体 **11a** が主生成物として得られ、**10a** は 13% であった。反応開始 3 時間でフェノール誘導体 **11a** は減少して 24%、**10a** が 52% まで増加し主生成物として得られた。反応開始 17 時間後にフェノール誘導体 **11a** は完全に消失し、**2a** が高収率で得られた。この結果から、フェノール誘導体 **11a** が **10a** の中間体であると考えられる。

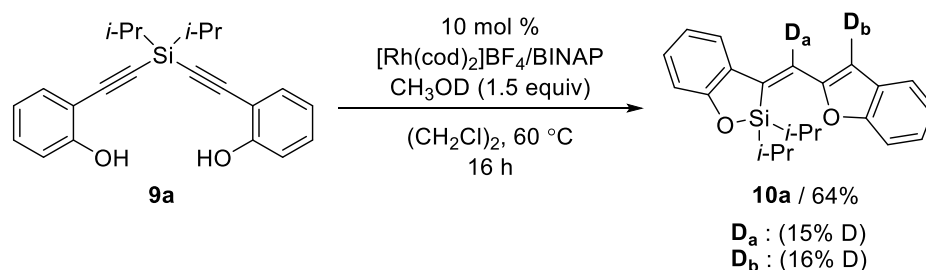
Scheme 2.16.



| time<br>(h) | <b>10a</b> / yield<br>(%) | <b>11a</b> / yield<br>(%) |
|-------------|---------------------------|---------------------------|
| 1           | 13                        | 65                        |
| 3           | 52                        | 24                        |
| 7           | 74                        | 0                         |

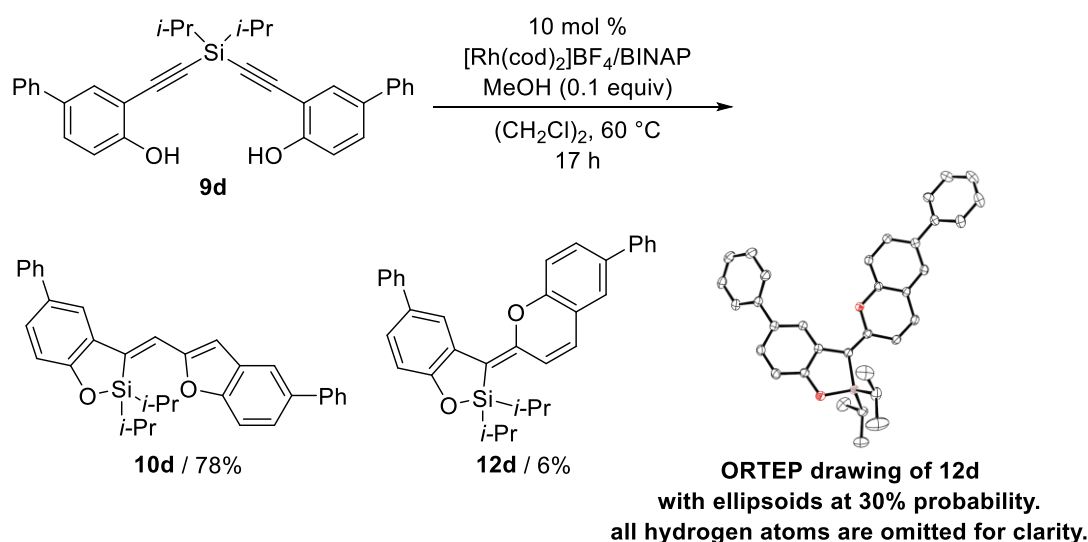
次に、反応基質に **9a** を用い、添加剤として重メタノールを 1.5 当量加えて検討を行ったところ、ビニル位に 15%、ベンゾフランの 3 位に 16%、重水素が取り込まれた(Scheme 2.17.)。

Scheme 2.17.



反応基質 **10d** を用いた検討において、副生成物としてクロメニリデンベンゾオキサシロール **12d** が生成することを見出した(Scheme 2.18.)。化合物 **12d** の構造は、ヘキサン溶液から得られた単結晶について単結晶 X 線構造解析を行うことで確認した。同様の骨格を有する化合物は、他の基質を用いた系においても存在が確認されたが、少量であるため単離には至らなかった。

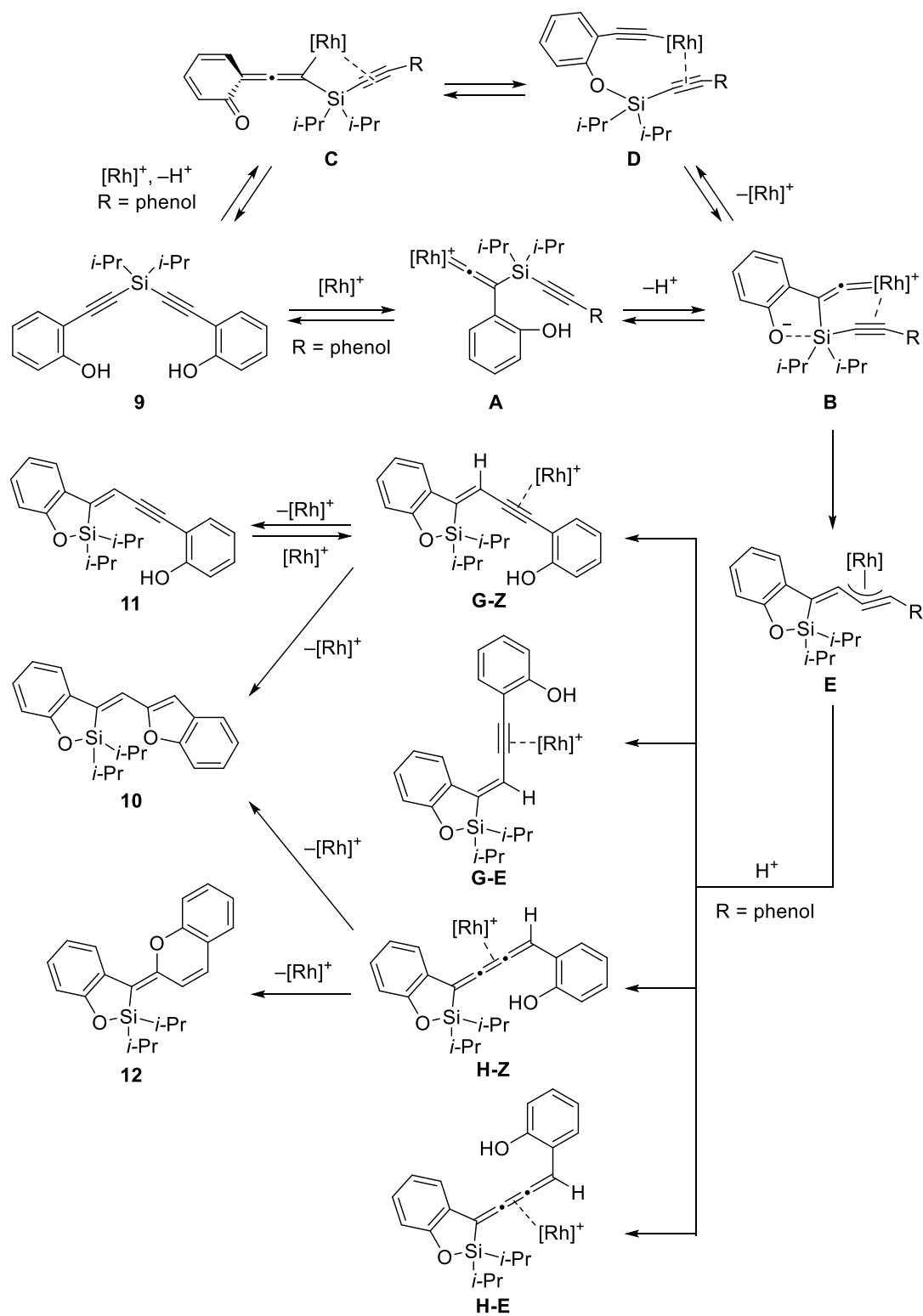
Scheme 2.18.



これらの結果から、反応機構は以下のように推定される(Scheme 2.19.)。第一章でも述べたように、本反応では ONIOM 法を用いた計算の結果、1,2-ケイ素転位が進行する経路(9→A→B)よりもエネルギー的に有利な機構である、フェノールの脱芳香族化を伴う機構(9→C→D→B)を経由して中間体となるシリルビニリデン錯体が生成する。また、DFT 法を用いた計算の結果、1,3-炭素転位反応により  $\eta^3$ -アレニル/プロパルギルロジウム **E** が生成する。計算結果の詳細は第四章にて述べる。

$\eta^3$ -アレニル/プロパルギルロジウム **E** からは、プロトン化によりエンイン中間体 **G-Z**、**G-E**、トリエン中間体 **H-Z**、**H-E** が生成すると考えられる。本反応ではベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロール **10** が主生成物として得られる。また、フェノール誘導体 **11** から **10** への変換が確かめられていることから(Scheme 2.15)、 $\eta^3$ -アレニル/プロパルギルロジウム **E** のプロトン化により、エンイン中間 **G-Z** を経由する経路が主要な反応経路だと考えられる。一方、副生成物であるクロメニルメチリデンベンゾオキサシロール **12** は、トリエン中間体 **G-Z** からは生成しないが、トリエン中間体 **H-Z** からは **10** と **12** の両方が生成し得ることから、トリエン中間体 **H-Z** を経由した反応経路も存在すると考えられる。筆者は ONIOM 法を用いて中間体のエネルギーを求めたところ、エンイン中間体 **G-Z**、**G-E** はトリエン中間体 **H-Z**、**H-E** よりもエネルギー的に有利であることが明らかとなった。また、トリエン中間体 **H-Z** からのオキシ環化について遷移状態のエネルギーを計算したところ、**10** よりも **12** が生成する反応経路がよりエネルギー的に有利であることが明らかとなった。以上より本反応では、 $\eta^3$ -アレニル/プロパルギルロジウム **E** のプロトン化によりエンイン中間体 **G-Z** が生成し、オキシ環化により **10** が生成する経路が主要な反応経路だと考えられる。一方トリエン中間体 **H-Z** も少量生成し、オキシ環化により **12** が生成する。緒言でも述べたようにカチオン性ロジウム錯体触媒は、アリル位の C-H 結合の活性化<sup>5)</sup>によるアルケンの異性化<sup>14)</sup>が速やかに進行することから **G-E**、**H-E** からも異性化によりそれぞれ **G-Z**、**H-Z** を経由して **10**、**12** が生成すると考えられる。

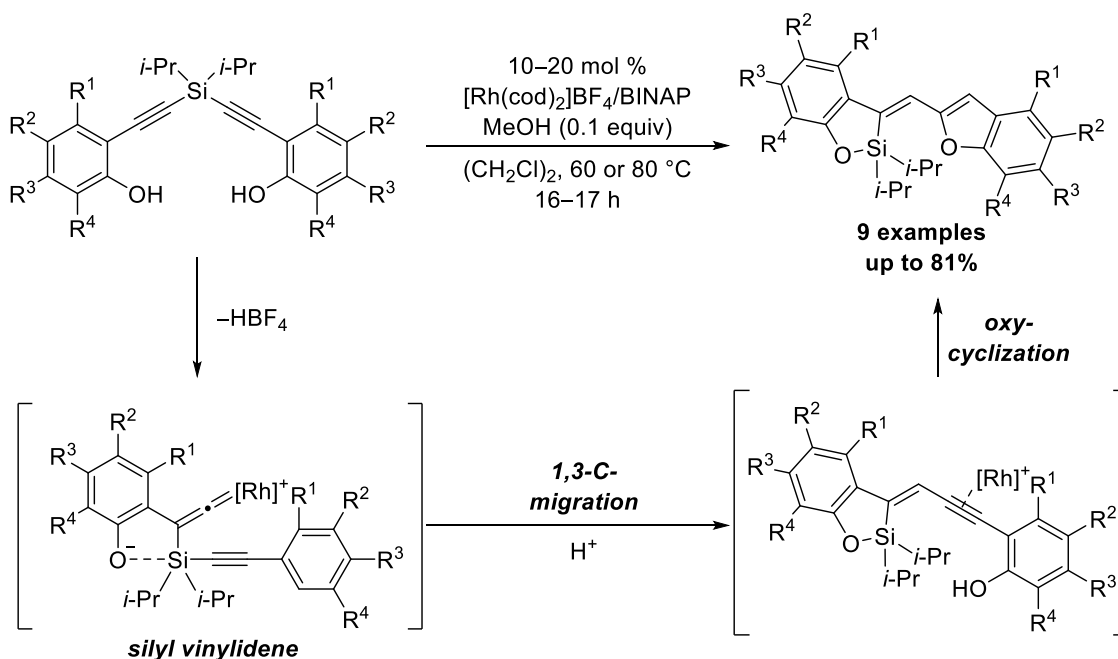
Scheme 2.19.



## 第六節 まとめ

第二章では、対称なケイ素架橋ジインを用いたベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロールの合成について述べた(Scheme 2.20.)。カチオン性ロジウム/BINAP 触媒存在下、2つのアルキニルフェノール部位を有する対称なケイ素架橋ジインを反応基質に用いると、ケイ素転位によりシリルビニリデン錯体が生成し、連続的にケイ素上のアルキニルフェノール部位が1,3-炭素転位し、さらにオキシ環化が進行するカスケード反応を見出した。新規カスケード反応は合成容易な基質から、第一章で見出した新規蛍光骨格を一挙に構築可能である。また、幅広い基質において反応が進行し、良好な収率で目的生成物が得られた。

Scheme 2.20.



## 引用文献

- (1) (a) Wasilke, J. C.; Obrey, S. J.; Baker, R. T.; Bazan, G. C. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1001. (b) Nicolaou, K. C.; Edmonds, D. J.; Bulger, P. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7134. (c) Frost, C.; Chapman, C. *Synthesis* **2007**, *2007*, 1.
- (2) Roudesly, F.; Oble, J.; Poli, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2017**, *426*, 275.
- (3) Yamamoto, Y. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7817.
- (4) (a) Isono, N.; Lautens, M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1329. (b) Boyer, A.; Isono, N.; Lackner, S.; Lautens, M. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 6468.
- (5) (a) Faitg, T.; Soulié, J.; Lallemand, J.-Y.; Mercier, F.; Mathey, F. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 101. (b) Inoue, S.; Takaya, H.; Tani, K.; Otsuka, S.; Sato, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4897. (c) Bergens, S. H.; Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 958. (d) Tanaka, K.; Fu, G. C. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8177. (e) Tanaka, K.; Shoji, T.; Hirano, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 2687. (f) Nova, A.; Ujaque, G.; Albeniz, A. C.; Espinet, P. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3323. (g) Hiroya, K.; Kurihara, Y.; Ogasawara, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 2287.
- (6) For a recent review of transition-metal catalyzed olefin isomerization, see: Tanaka, K. In *Comprehensive Organometallic Chemistry III*; Crabtree, R. H., Mingos, D. M. P., Ojima, I., Eds.; Elsevier: Oxford, U.K., 2007; Vol. 10, p 71.
- (7) (a) Ghosh, A.; Johnson, K. F.; Vickerman, K. L.; Walker, J. A.; Stanley, L. M. *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 639. (b) Tanaka, K.; Shibata, Y.; Suda, T.; Hagiwara, Y.; Hirano, M. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1215. (c) Osborne, J. D.; Randell-Sly, H. E.; Currie, G. S.; Cowley, A. R.; Willis, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17232. (d) Coulter, M. M.; Dornan, P. K.; Dong, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6932.
- (8) (a) Saito, A.; Oda, S.; Fukaya, H.; Hanzawa, Y. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1517. (b) Saito, A.; Kanno, A.; Hanzawa, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 3931.
- (9) Tanaka, K.; Okazaki, E.; Shibata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10822.
- (10) (a) Sakai, T.; Danheiser, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13203. (b) Robinson, J. M.; Sakai, T.; Okano, K.; Kitawaki, T.; Danheiser, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11039.
- (11) (a) Tanaka, K.; Fu, G. C. *Chem. Commun.* **2002**, 684. (b) Yu, R. T.; Rovis, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2782. (c) Yu, R. T.; Lee, E. E.; Malik, G.; Rovis, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2379.
- (12) Roggenbuck, R.; Eilbracht, P. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7455.
- (13) Namba, T.; Kawauchi, S.; Shibata, Y.; Kanno, H.; Tanaka, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 3004.
- (14) For a recent review of transition-metal catalyzed olefin isomerization, see: Tanaka, K. In *Comprehensive Organometallic Chemistry III*; Crabtree, R. H., Mingos, D. M. P., Ojima, I., Eds.; Elsevier: Oxford, U.K., 2007; Vol. 10, p 71.



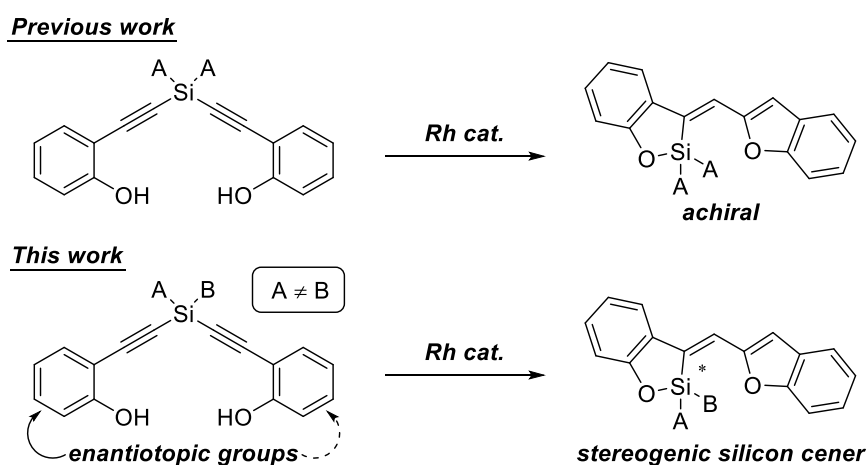
## 第三章

不斉非対称反応による  
キラルなベンゾフラニルメチリデン-  
ベンゾオキサシロール誘導体の合成

## 第一節 緒言

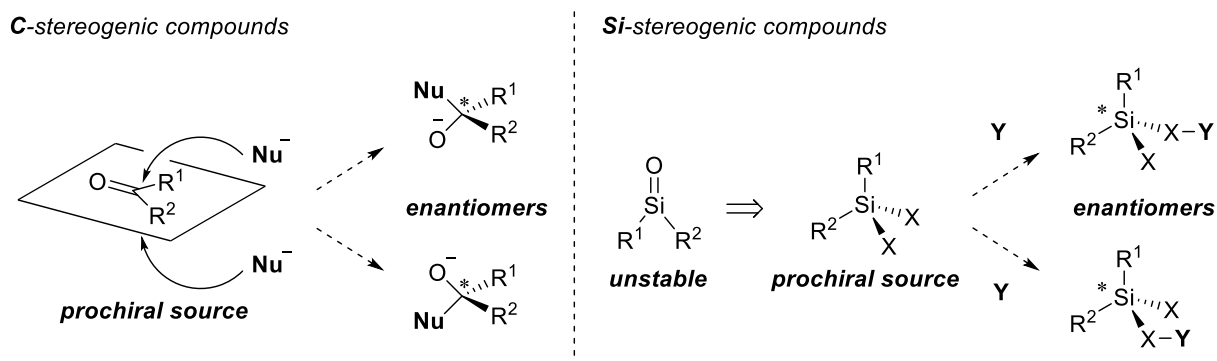
第二章において筆者は、2つのアルキニルフェノール部位を有する対称なケイ素架橋ジインに、カチオン性ロジウム錯体触媒を反応させると、ケイ素/炭素の転位に続きオキシ環化が連続的に進行することで、ベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロール骨格を一挙に構築できることを述べた。用いたジインはケイ素上に同じアルキル基を有する  $C_{2v}$  対称な基質であったことから、つぎに筆者は、互いに異なるアルキル基を導入した  $C_s$  対称な基質を用いることで、不斉非対称化反応への展開が可能となり、触媒的不斉ケイ素中心構築反応に展開できるのではないかと着想した(Scheme 3.1.)。

Scheme 3.1.



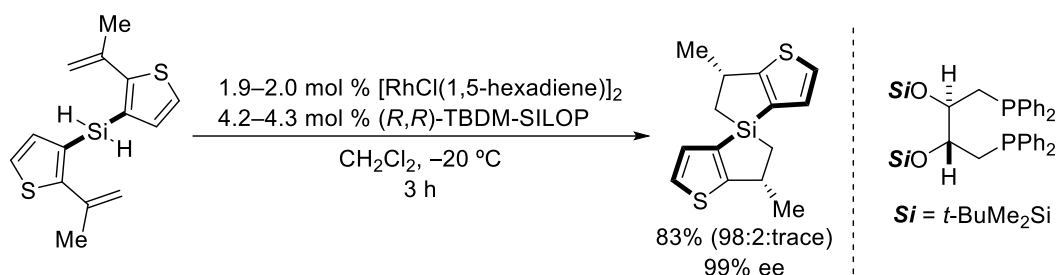
不斉炭素中心構築反応は、アキラルな炭素二重結合のエナンチオ面選択性を制御するという手法が数多く報告されてきた。炭素と同族であるケイ素は、炭素同様に不斉中心の構築が可能であるため、同様の手法によりキラル化合物の合成が可能と考えられる。しかしケイ素二重結合を含む化学種は不安定なため、炭素と同様な手法による不斉合成は困難である。このため、キラルケイ素分子の合成には安定な  $sp^3$  ケイ素分子を反応基質に用いることができる不斉非対称化法が用いられる(Scheme 3.2.)<sup>1)</sup>。

Scheme 3.2.



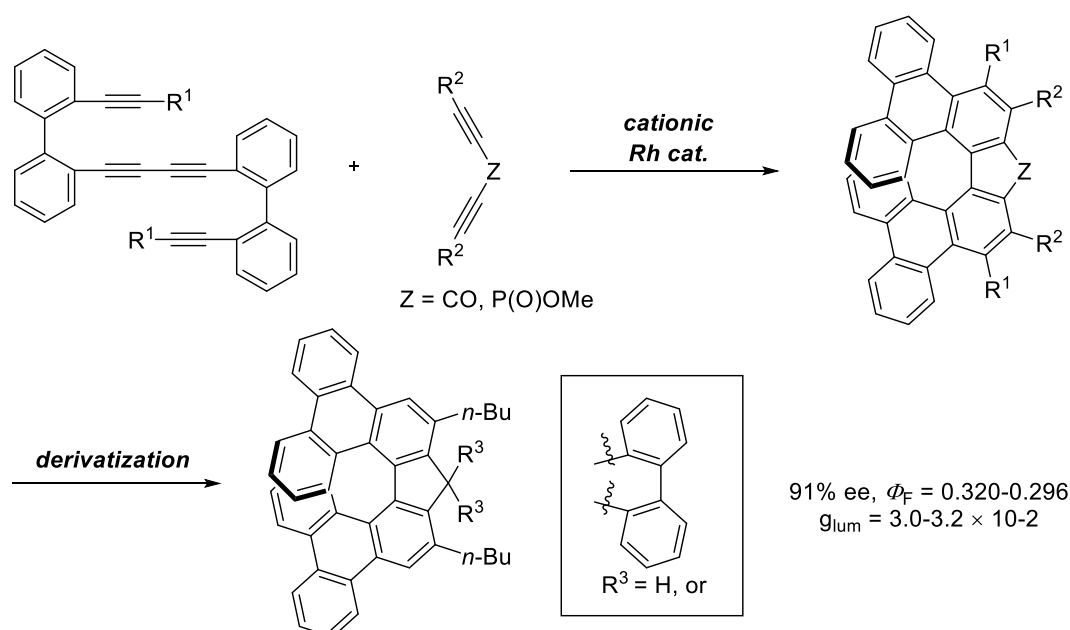
不斉非対称化による触媒的不斉ケイ素中心構築反応は、玉尾らによって初めて報告された(Scheme 3.3.)<sup>2)</sup>。玉尾らは、ロジウム触媒を用いたジヒドロシランの分子内ヒドロシリル化反応により、高収率かつ高エナンチオ選択性で不斉ケイ素中心を有するスピロシランを合成した。玉尾らの報告では、基質が一種のみであり、極低温条件を要するなど改善の余地が残されていたが、触媒的不斉ケイ素中心構築反応の先駆的な例となり、以降、様々な合成法が報告された<sup>3)</sup>。近年では、キラルケイ素を含む $\pi$ 共役化合物の合成が報告され、そのキロプティカル特性についても言及されている。

Scheme 3.3.



近年、キラル $\pi$ 共役化合物の合成が盛んに行われ、円偏光二色性(Circular Dichroism:CD)スペクトルと円偏光発光(Circularly Polarized Luminescence:CPL)スペクトルの測定により、キロプティカル特性が評価されている<sup>4)</sup>。円偏光二色性とは、光学活性な物質が円偏光を吸収する際、左円偏光と右円偏光に対して吸光度の差が生じる現象である。円偏光発光とは光学活性な物質が示す、左円偏光と右円偏光の強度の差がことなる蛍光である。らせん構造を有する多環芳香族化合物であるヘリセンは、優れた CPL 特性を示す分子として知られ、当研究室においても様々なヘリセン誘導体の合成を報告している。特に当研究室より報告された、カチオン性ロジウム触媒を用いたエナンチオ選択的[7]ヘリセン誘導体の合成では、得られた[7]ヘリセン誘導体の CPL 特性を示す  $g_{lum}$  値が  $3.0 \times 10^{-2} \sim 3.2 \times 10^{-2}$  を示し、低分子有機化合物としては極めて優れた性能を示すことを明らかにした(Scheme 3.4.)<sup>5)</sup>。

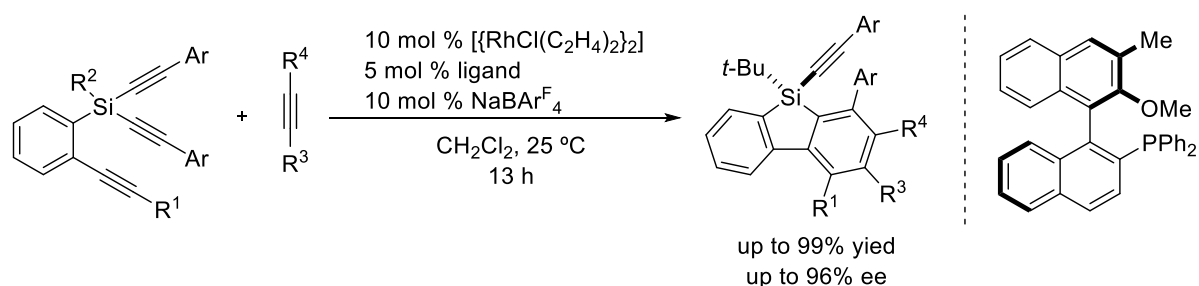
Scheme 3.4.



ヘリセンは優れた CPL 特性を示す分子であるが、反応基質の合成に多段階の合成ステップを要することに加え、鍵反応となる不斉反応において高収率で生成物を得ることが困難である。また、歪んだ $\pi$ 共役構造をもつ化合物は、一般に量子収率が低下する傾向にあり、CPL 特性と発光強度の両立が難しいとされる。一方、含ケイ素 $\pi$ 共役化合物は、ケイ素の導入により優れた蛍光量子収率を示し、LUMO エネルギー順位が低下するといった特異な光学特性を示す<sup>6)</sup>。このため、不斉ケイ素中心を有する $\pi$ 共役化合物の合成により、CPL 特性と発光強度が両立する優れた機能性材料の開発が可能になると期待され、このような観点から、不斉ケイ素中心を有する $\pi$ 共役化合物の合成研究が近年進められている。以下に不斉非対称化法を用いた、触媒的な含ケイ素 $\pi$ 共役化合物の合成例を示す、

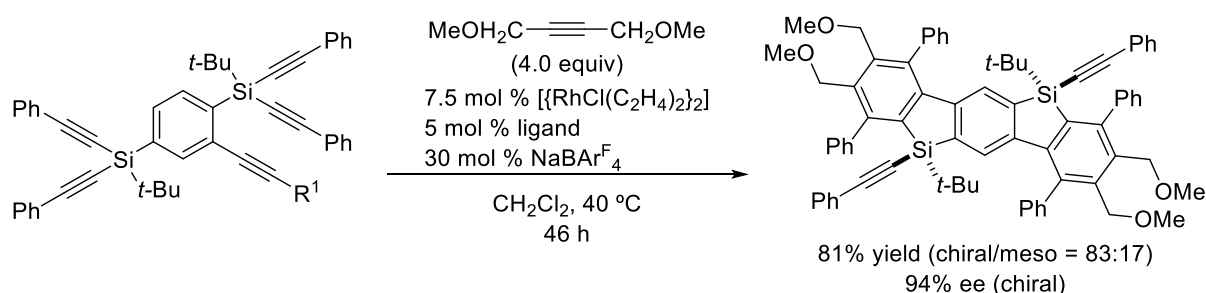
新谷らは、ロジウム触媒を用いた含ケイ素トリインと内部アルキンとの[2+2+2]付加環化反応による、ジベンゾシロールの合成を報告した(Scheme 3.5.)<sup>3m)</sup>。幅広い基質で反応が展開されており、高収率・高エナンチオ選択性でキラルケイ素化合物が生成する。

Scheme 3.5.



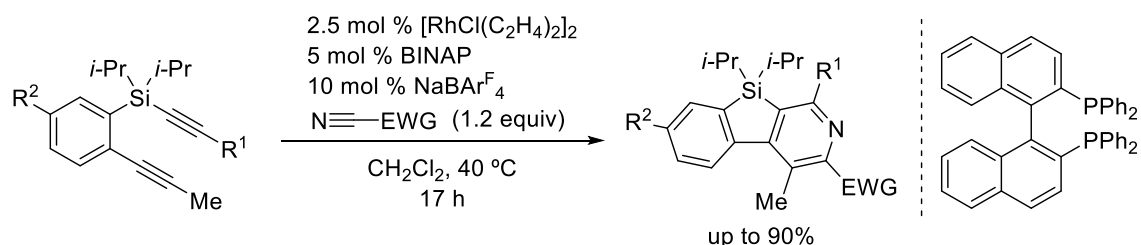
含ケイ素ヘキサインにおいても二か所で[2+2+2]付加環化反応が進行し、高収率・高エナンチオ選択性で 2 つのキラルケイ素を有するラダー型化合物が生成する。新谷らは、得られたラダー型化合物の CD/CPL 測定を行ったところ、CD 測定では比較的大きなコットン効果が観測できたが、CPL 測定では検出限界に近い値しか観測されなかった。(Scheme 3.6.)

Scheme 3.6.



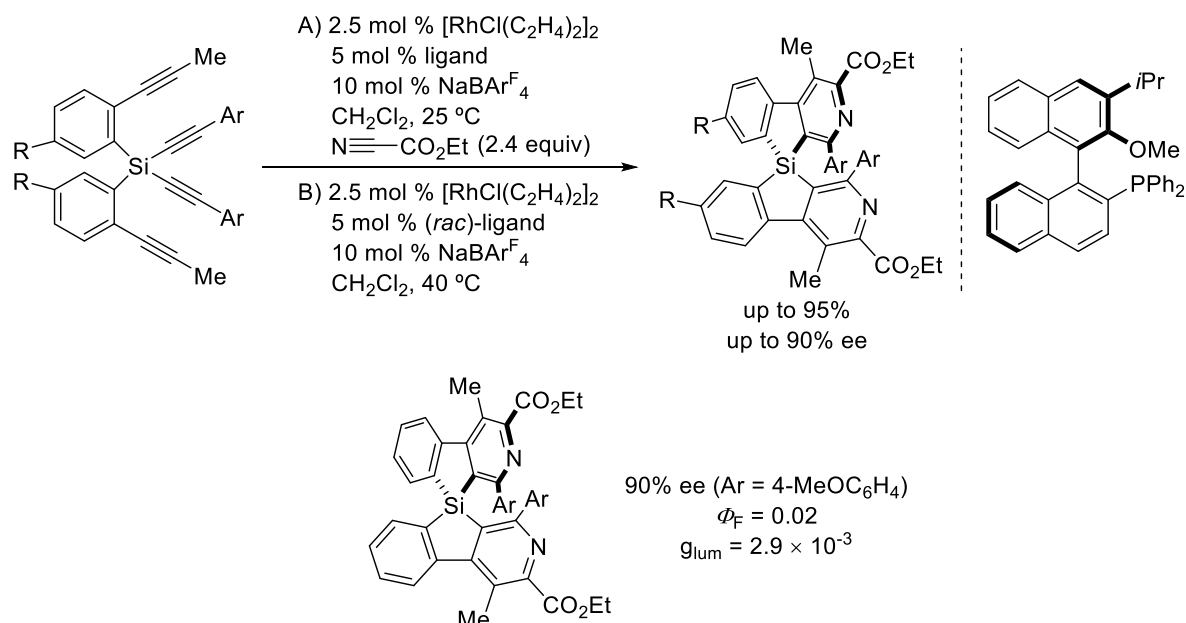
新谷らは、含ケイ素ジエンとニトリルとの[2+2+2]付加環化反応についても検討を行い、ケイ素架橋アリールピリジンが高収率で生成することを報告した(Scheme 3.7.)<sup>37)</sup>。

Scheme 3.7.



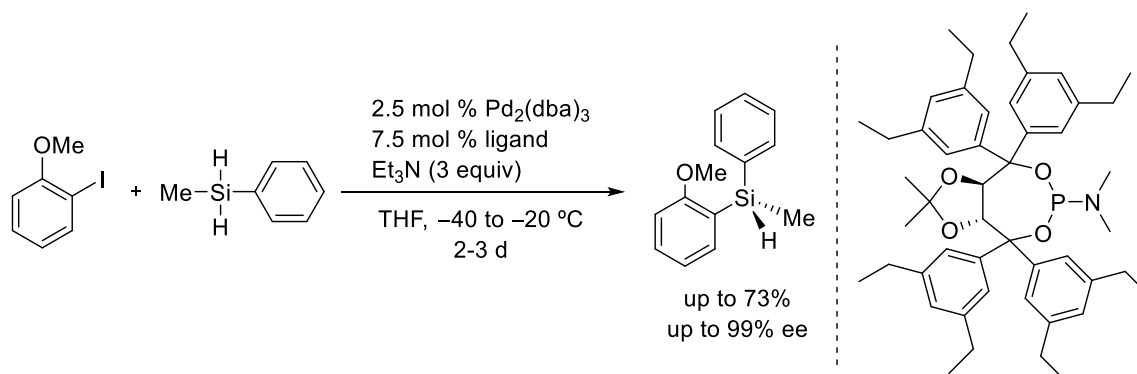
さらに新谷らは、中心にケイ素を有するテトラインとニトリルとの[2+2+2]付加環化反応による、キラルなスピロシランの合成についても検討を行った(Scheme 3.8.)。一段階目の環化反応において中心ケイ素に不斉中心が誘起されるため、二段階目の環化反応では速度論的光学分割が生じ、反応が完結しないことが初期検討で明らかとなった。このため、不斉触媒による反応につづけて、ラセミの触媒を反応させることで反応を完結し、高収率・高エナンチオ選択性でスピロシランが生成することを明らかにした。得られたスピロシランは、 $\text{Ar} = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$  のものでは、蛍光量子収率は低い、CPL 特性を示す  $g_{\text{lum}}$  値は  $2.9 \times 10^{-3}$  を示し、低分子化合物としては非常に高い値を示すことを明らかにした。

Scheme 3.8.



ナフタレンやピレンなどの多環芳香族化合物は、シリル基の導入により量子収率が大幅に向上することが報告されている<sup>7)</sup>。西原らはこれまでに、パラジウム触媒を用いたジヒドロシランとヨードアールのエナンチオ選択的カップリング反応による不斉ヒドロシランの合成を報告していた<sup>3d)</sup>。そこで西原らは、同様のエナンチオ選択的カップリング反応により、多環芳香族化合物へのエナンチオ選択的なシリル基導入反応を報告した(Scheme 3.9)<sup>30)</sup>。幅広い基質において反応が展開されているが、極低温かつ長時間の反応時間を要し、収率・エナンチオ選択性ともに基質依存性が高いという課題が残された。

Scheme 3.9.



西原らは、得られた化合物のうち、ナフタレン、ピレンに不斉ケイ素を1つ、または2つ導入したものである。光学特性を測定した。蛍光量子収率はいずれも高く、ジシリルアントラセンは97%という非常に高い値を示した。CPL特性を示す $g_{lum}$ 値は、 $1.0 \times 10^{-2}$ に近い値が検出され、低分子有機化合物としては非常に高い値を示すことを明らかにした(Figure 3.1)。

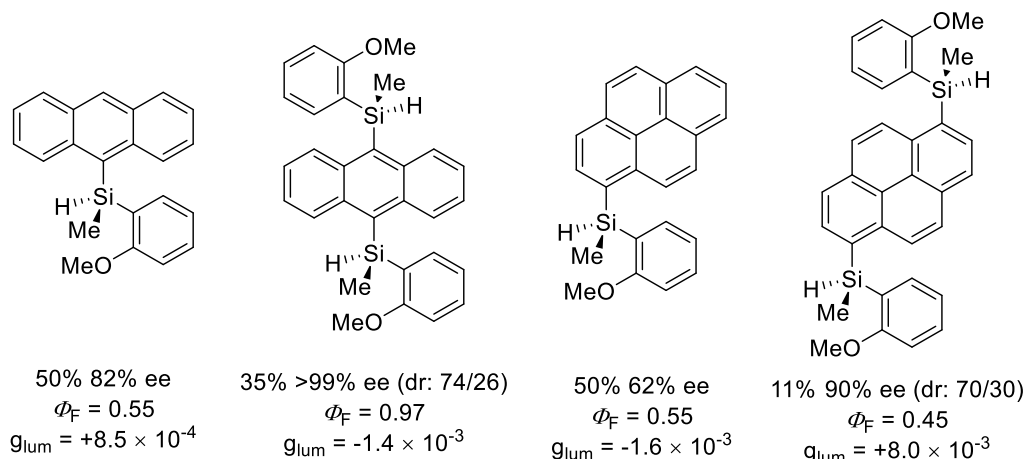


Figure 3.1. Structures of silylated anthracenes and pyrenes.

新谷・西原らによって報告された不斉ケイ素化合物は、低分子量の有機化合物としては高い $g_{lum}$ 値を示し、不斉ケイ素化合物がCPL特性を発現する分子として有用な候補となりうることを示した。

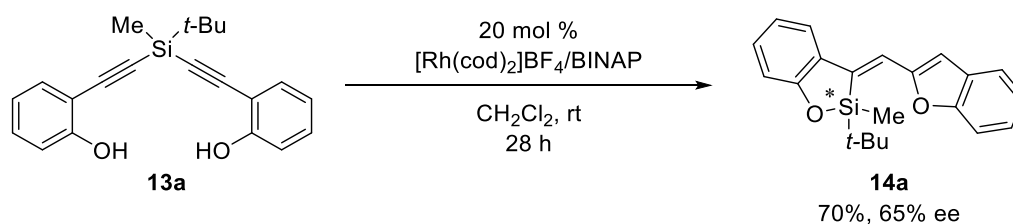
以上の背景より筆者は、強い蛍光を示すベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロールのケイ素上に、不斉中心を誘起することで、優れたCPL特性を発現する化合物を合成できると考え不斉反応への展開を検討した。

本章では検討結果の詳細について述べる。

## 第二節 反応条件の検討

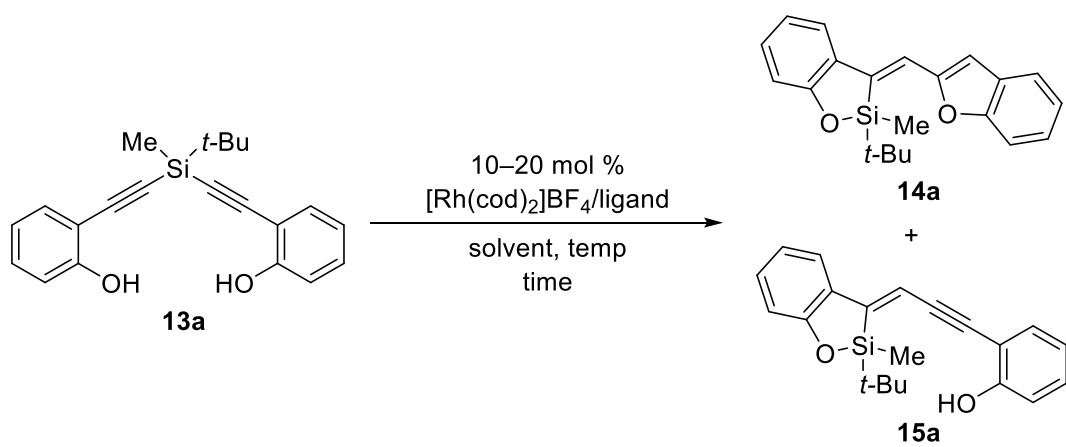
はじめに、アルキニルフェノール骨格を2つ有し、ケイ素上にメチル基、*t*-ブチル基を有する Cs 対称なケイ素架橋ジイン **13a** にカチオン性ロジウム/BINAP 触媒を反応させたところ、目的の不斉ケイ素化合物が良好な収率、中程度のエナンチオ選択性で得られることが明らかとなった(Scheme 3.10.)。そこで、**13a** を用いて反応条件の最適化を行うこととした。

Scheme 3.10.



はじめに、対称ジイン **13a** をモデル基質として最適条件の検討を行った(Table 3.1.)。なお本反応では、水素化によってシクロオクタジエンを除去したロジウム錯体触媒を用いて検討を行った。はじめに触媒量 20 mol %、室温にて種々ビスホスフィン配位子を検討したところ、いずれにおいても想定するカスケード反応が進行し、目的とするケイ素上に不斉中心が誘起されたベンゾフランニルメチリデンベンゾオキサシロールが生成した(entry 1-5)。配位子に(*S*)-BINAP を用いた系では反応がほぼ完結し、70%収率、65% ee で **14a** が生成した(entry 1)。一方、その他の配位子では反応が完了せず、目的とする **14a** とともに、中間体と考えられる **15a** が生成した(entry 2-5)。また、BINAP 以外のいずれの配位子においても **14a** と **15a** で異なるエナンチオ選択性を示したことから、**15a** から **14a** への変換段階において、速度論的光学分割が生じていると考えられる。また、**14a**、**15a** の収率/エナンチオ選択性をそれぞれ足し合わせたところ、エナンチオ選択性はいずれも BINAP よりも低下した。以上の結果より、室温下では **15a** の消費に長時間を要することから、反応温度を 60 °C にして再度検討を行った。

反応温度を 60 °C にして種々ビスホスフィン配位子を検討したところ(entry 6-10)、いずれの配位子を用いた場合も反応が完結し **14a** の収率が向上した。エナンチオ選択性は Segphos を用いた場合に最も高く 64% ee であったが、BINAP は触媒量 10 mol % で収率/エナンチオ選択性ともに良好な値で得られたことから BINAP を最適配位子とした。なお、本反応系においてはメタノールの添加によって収率は 1% 向上したが、エナンチオ選択性は 3% 低下した(entry 11)。

Table 3.1. Optimization of reaction conditions<sup>a</sup>.


| entry             | time / temp<br>(h / °C) | cat.<br>(mol %) | ligand                    | 14a <sup>b</sup> | 15a <sup>b</sup> | overall<br>(14a + 15a) |
|-------------------|-------------------------|-----------------|---------------------------|------------------|------------------|------------------------|
|                   |                         |                 |                           | yield / ee (%)   | yield / ee (%)   | yield / ee (%)         |
| 1                 | 28 / rt                 | 20              | (S)-BINAP                 | 70 / 65 (-)      | 4 <              | 70 / 65 (-)            |
| 2                 | 28 / rt                 | 20              | (S)-Segphos               | 19 / 70 (-)      | 64 / 43 (-)      | 83 / 49 (-)            |
| 3                 | 29 / rt                 | 20              | (S)-H <sub>8</sub> -BINAP | 10 / 67 (-)      | 47 / 39 (-)      | 57 / 44 (-)            |
| 4                 | 29 / rt                 | 20              | (R)-MeO-BIPHEP            | 16 / 69 (+)      | 63 / 41 (+)      | 79 / 47 (+)            |
| 5                 | 28 / rt                 | 20              | (S)-Difluorophos          | 45 / 72 (-)      | 35 / 24 (-)      | 80 / 51 (-)            |
| 6 <sup>c</sup>    | 16 / 60                 | 10              | (S)-BINAP                 | 80 / 59 (-)      | trace            | -                      |
| 7 <sup>c</sup>    | 16 / 60                 | 10              | (S)-Segphos               | 69 / 64 (-)      | -                | -                      |
| 8 <sup>c</sup>    | 16 / 60                 | 10              | (S)-H <sub>8</sub> -BINAP | 54 / 60 (-)      | -                | -                      |
| 9 <sup>c</sup>    | 16 / 60                 | 10              | (R)-MeO-BIPHEP            | 62 / 58 (+)      | -                | -                      |
| 10 <sup>c</sup>   | 16 / 60                 | 10              | (S)-Difluorophos          | 67 / 54 (-)      | -                | -                      |
| 11 <sup>c,d</sup> | 16 / 60                 | 10              | (S)-BINAP                 | 81 / 56 (-)      | -                | -                      |

<sup>a</sup>[Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (0.020 mmol), ligand (0.020 mmol), **13a** (0.10 mmol), and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.0 mL) were used. Active catalysts are prepared through hydrogenation (1 atm, rt). <sup>b</sup>Isolated yield. <sup>c</sup>[Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (0.010 mmol), ligand (0.010 mmol), **13a** (0.10 mmol), and (CH<sub>2</sub>Cl)<sub>2</sub> (1.0 mL) were used. <sup>d</sup>MeOH (0.01 mmol) was used

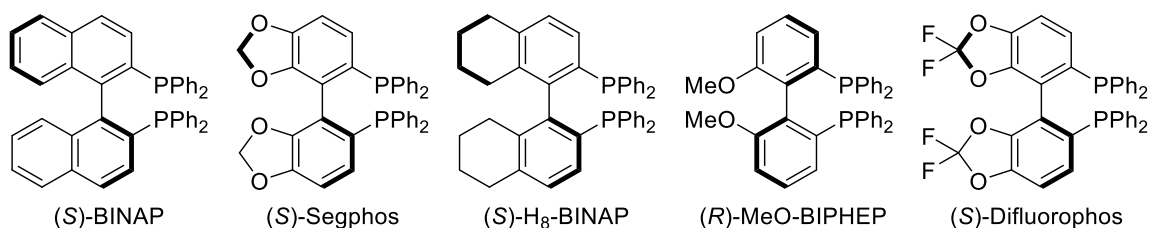
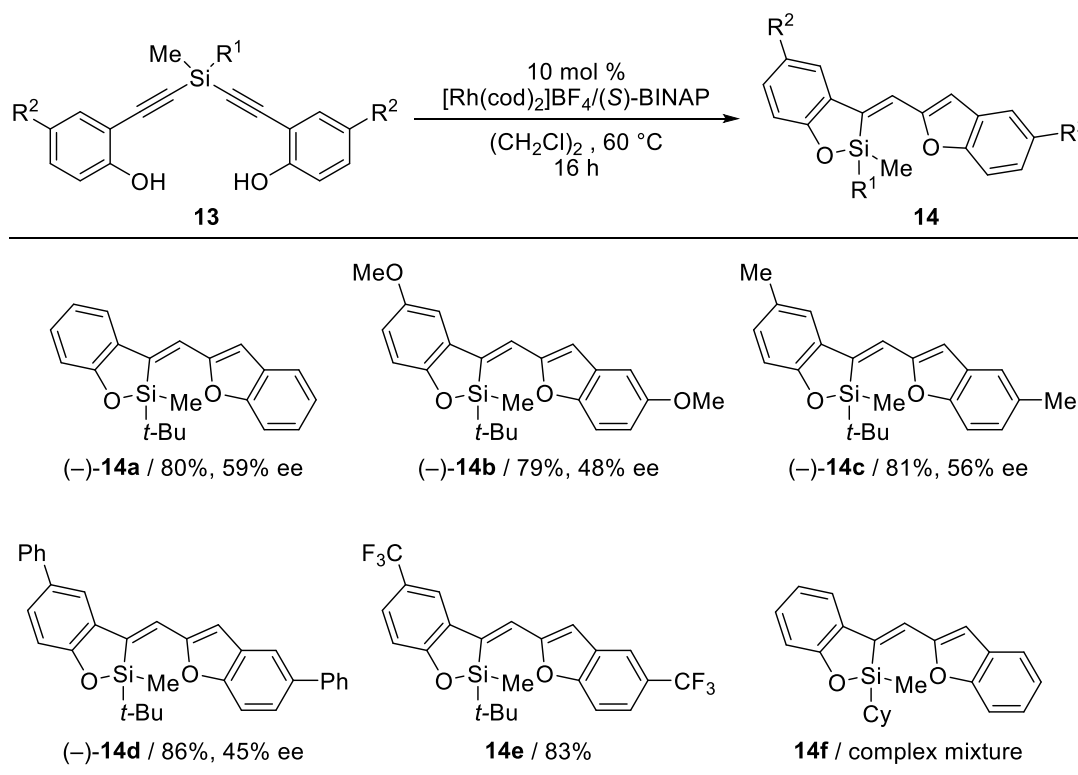


Figure 3.2. Structures of bisphosphine ligands.

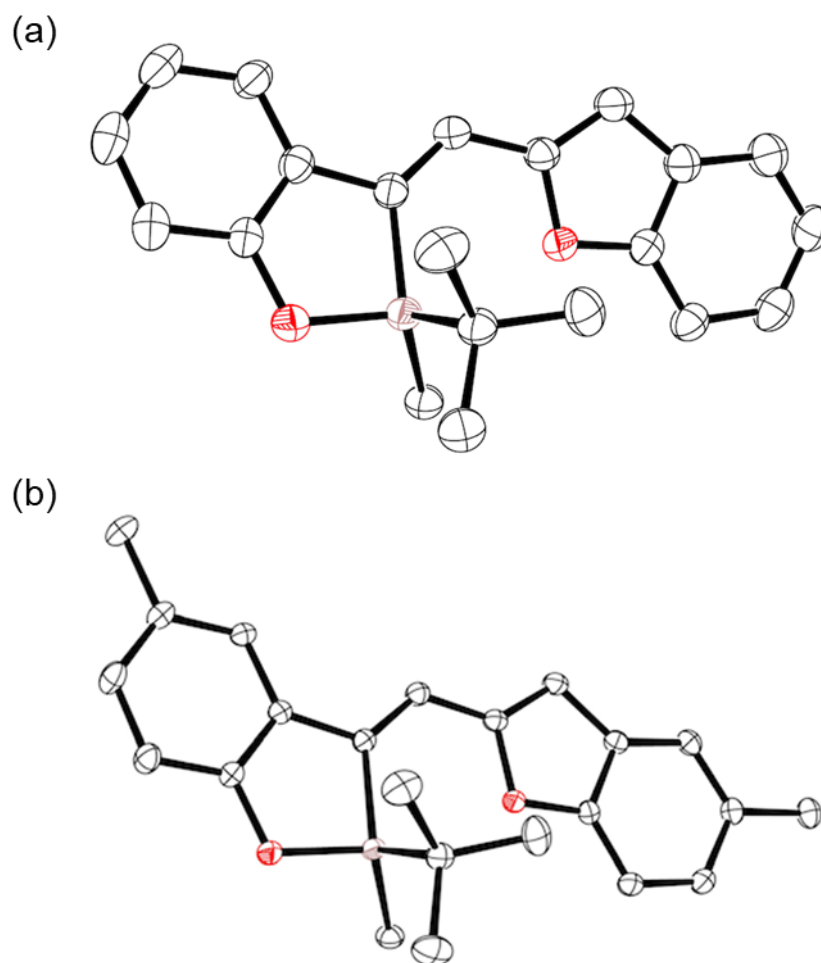
## 第三節 基質の検討

最適条件を用いて、基質適用範囲の検討を行った(Table 3.2)。芳香環上の置換基に関しては、電子的/立体的に異なる様々な置換基が導入された基質においても反応が進行し、いずれの置換基においても対応するベンゾオキサシロールが高収率で得られた。一方、エナンチオ選択性は、無置換の **14a** が最も高く、置換基の嵩高さが増すほどに低下した。なお、トリフルオロメチル基を有する **14e** は極性が低いいため、エナンチオ選択性は求められなかった。化合物(-)-**14a** および(-)-**14c** のヘキサン溶液からの再結晶により、得られた単結晶について単結晶 X 線構造解析を行うことで構造を確認した(Figure 3.3)。また、 $R^2$  がシクロヘキシル基のものでは反応系が複雑化し、目的生成物は得られなかった。

**Table 3.2.** Synthesis of silicon-stereogenic benzofuranylmethylidene-benzoxasiloles through rhodium catalyzed cycloisomerization<sup>a</sup>.



<sup>a</sup> $[Rh(cod)_2]BF_4$  (0.010 mmol), (*S*)-BINAP (0.010 mmol), **13** (0.10 mmol), and  $(CH_2Cl)_2$  (1.0 mL) were used. The given yields are for isolated products.

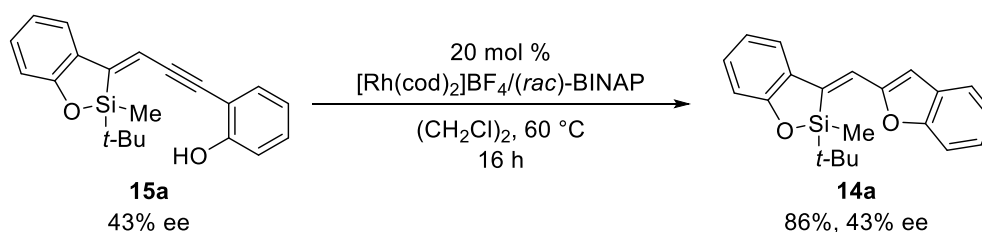


**Figure 3.3.** ORTEP drawings of crystallographically nonequivalent molecules of **14a** (a) and ORTEP drawings of **14c** (b) with ellipsoids at 30% probability. All hydrogen and disordered atoms are omitted for clarity.

## 第四節 反応機構の考察

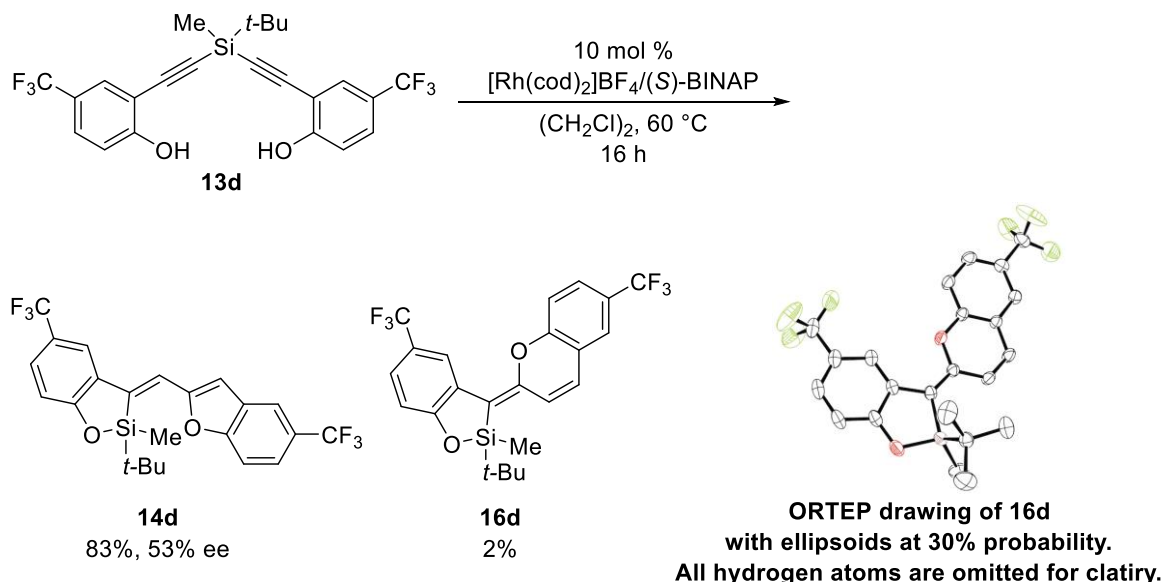
反応機構考察のため、以下の実験を行った。フェノール誘導体 **15a** を単離し、最適条件下で再びロジウム触媒を反応させたところ、**15a** は完全に消費され **14a** が 86% 収率で得られ (Scheme 3.11.)、エナンチオ選択性は維持された。この結果から、**15a** は確かに **14a** の反応中間体であることが示され、**14a** のエナンチオ選択性は **15a** が生成した時点で定まることが明らかとなった。また、一般にケイ素化合物は高配位種を取り得るためラセミ化しやすいと考えられるが、エナンチオ選択性が維持されたことから、本反応系ではラセミ化は進行しないと考えられる。

Scheme 3.11.



また、**13d** を反応基質に用いた系においては、クロメニリデンベンゾオキサシロール **16d** が副生成物として単離された (Scheme 3.12.)。クロメニリデンベンゾオキサシロール **16d** はヘキサン溶液から得られた単結晶について、単結晶 X 線構造解析を行うことで構造を確認した。同様の骨格を有する化合物は、他の基質を用いた系においても存在が確認されたが、少量であるため単離には至らなかった。

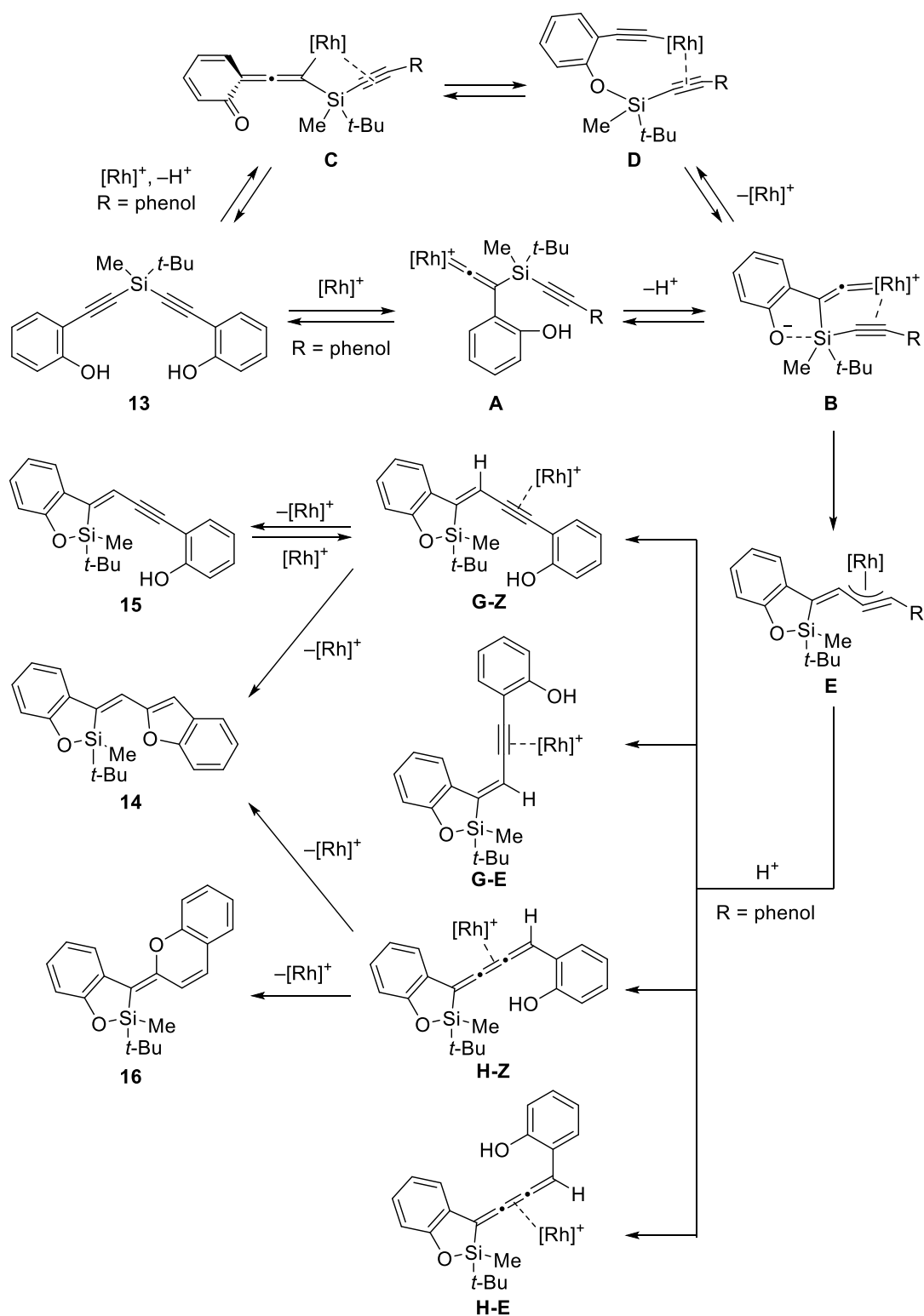
Scheme 3.12.



これらの結果から、反応機構は以下のように推定される(Scheme 3.13.)。第一章でも述べたように、本反応では ONIOM 法を用いた計算の結果、1,2-ケイ素転位が進行する経路(**13**→**A**→**B**)よりもエネルギー的に有利な機構である、フェノールの脱芳香族化を伴う機構(**13**→**C**→**D**→**B**)を経由して中間体となるシリルビニリデン錯体が生成する。また、DFT 法を用いた計算の結果、1,3-炭素転位反応により  $\eta^3$ -アレニル/プロパルギルロジウム **E** が生成する。計算結果の詳細は第四章にて述べる。なおエナンチオ選択性は、フェノールの脱芳香族化によるアレニルロジウム **C** の生成段階で発現すると考えられるが、触媒とケイ素上置換基がケイ素原子を挟んで反対に位置しており、配位子が立体的な影響を受けにくいためにエナンチオ選択性が中程度に留まったと考えられる。

$\eta^3$ -アレニル/プロパルギルロジウム **E** からは、プロトン化によりエンイン中間体 **G-Z**、**G-E**、トリエン中間体 **H-Z**、**H-E** が生成すると考えられる。本反応ではベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロール **15** が主生成物として得られる。また、フェノール誘導体 **15** から **14** への変換が確かめられていることから(Scheme 3.10)、 $\eta^3$ -アレニル/プロパルギルロジウム **E** のプロトン化により、エンイン中間 **G-Z** を経由する経路が主要な反応経路だと考えられる。一方、副生成物であるクロメルメチリデンベンゾオキサシロール **16** は、トリエン中間体 **G-Z** からは生成しないが、トリエン中間体 **H-Z** からは **14** と **16** の両方が生成し得ることから、トリエン中間体 **H-Z** を経由した反応経路も存在すると考えられる。筆者は ONIOM 法を用いて中間体のエネルギーを求めたところ、エンイン中間はトリエン中間体よりもエネルギー的に有利であることが明らかとなった。また、トリエン中間体 **H-Z** からのオキシ環化について遷移状態のエネルギーを計算したところ、**14** よりも **16** が生成する反応経路がよりエネルギー的に有利であることが明らかとなった。以上より本反応では、 $\eta^3$ -アレニル/プロパルギルロジウム **E** のプロトン化によりエンイン中間体 **H-Z** が生成し、オキシ環化により **14** が生成する経路が主要な反応経路だと考えられる。一方トリエン中間体 **H-Z** もわずかながらに生成し、オキシ環化により **16** が生成する。緒言でも述べたようにカチオン性ロジウム錯体触媒は、アリル位の C-H 結合の活性化<sup>8)</sup>によるアルケンの異性化<sup>9)</sup>が速やかに進行することから **G-E**、**H-E** からも異性化によりそれぞれ **G-Z**、**H-Z** を経由して **14**、**16** が生成すると考えられる。

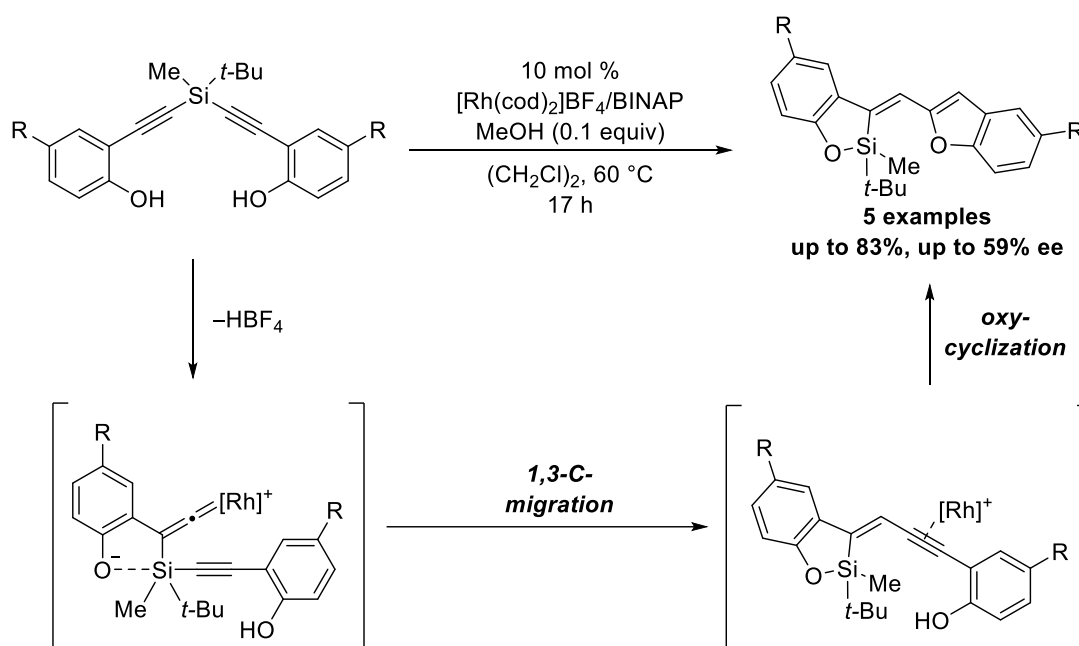
Scheme 3.13.



## 第五節 まとめ

以上より筆者は、カチオン性ロジウム/(*S*)-BINAP 触媒存在下、ケイ素上に互いに異なるアルキル基を導入した  $C_S$  対称な基質を用いて不斉非対称反応を検討した(Scheme 3.14.)。検討の結果、シリルビニリデン錯体生成時にエナンチオ選択性が発現し、第二章と同様のカスケード反応が進行することで、ケイ素上に不斉中心が誘起されたベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロールが生成することを見出した。電子的、立体的に異なる置換基を有する基質においても反応が進行し、いずれも高収率かつ中程度のエナンチオ選択性で目的生成物が得られた。

Scheme 3.14.



## 引用文献

- (1) (a) Fernandez-Perez, H.; Etayo, P.; Lao, J. R.; Nunez-Rico, J. L.; Vidal-Ferran, A. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10666. (b) Mikami, K.; Yoshida, A. *J. Synth. Org. Chem Jpn.* **2002**, 60, 732.
- (2) Tamao, K.; Nakamura, K.; Ishii, H.; Yamaguchi, S.; Shiro, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12469.
- (3) (a) Yasutomi, Y.; Suematsu, H.; Katsuki, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4510. (b) Shintani, R.; Moriya, K.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 16440. (c) Igawa, K.; Yoshihiro, D.; Ichikawa, N.; Kokan, N.; Tomooka, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 12745. (d) Kurihara, Y.; Nishikawa, M.; Yamanoi, Y.; Nishihara, H. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 11564. (e) Onoe, M.; Baba, K.; Kim, Y.; Kita, Y.; Tobisu, M.; Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 19477. (f) Shintani, R.; Maciver, E. E.; Tamakuni, F.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 16955. (g) Shintani, R.; Moriya, K.; Hayashi, T. *Org. Lett.* **2012**, 14, 2902. (h) Shintani, R.; Otomo, H.; Ota, K.; Hayashi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 7305. (i) Kuninobu, Y.; Yamauchi, K.; Tamura, N.; Seiki, T.; Takai, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 1520. (j) Kumar, R.; Hoshimoto, Y.; Yabuki, H.; Ohashi, M.; Ogoshi, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 11838. (k) Naganawa, Y.; Namba, T.; Kawagishi, M.; Nishiyama, H. *Chem. Eur. J.* **2015**, 21, 9319. (l) Shintani, R.; Kurata, H.; Nozaki, K. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 11378. (m) Shintani, R.; Takagi, C.; Ito, T.; Naito, M.; Nozaki, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 1616. (n) Chen, L.; Huang, J.-B.; Xu, Z.; Zheng, Z.-J.; Yang, K.-F.; Cui, Y.-M.; Cao, J.; Xu, L.-W. *RSC Adv.* **2016**, 6, 67113. (o) Koga, S.; Ueki, S.; Shimada, M.; Ishii, R.; Kurihara, Y.; Yamanoi, Y.; Yuasa, J.; Kawai, T.; Uchida, T. A.; Iwamura, M.; Nozaki, K.; Nishihara, H. *J. Org. Chem.* **2017**. (p) Li, N.; Guan, B.-T. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 3526. (q) Sato, Y.; Takagi, C.; Shintani, R.; Nozaki, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 9211. (r) Shintani, R.; Misawa, N.; Takano, R.; Nozaki, K. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 2660. (s) Zhang, Q. W.; An, K.; Liu, L. C.; Zhang, Q.; Guo, H.; He, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, 56, 1125.
- (4) Brandt, J. R.; Salerno, F.; Fuchter, M. *Nature Reviews Chemistry* **2017**, 1, 0045.
- (5) Sawada, Y.; Furumi, S.; Takai, A.; Takeuchi, M.; Noguchi, K.; Tanaka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 4080.
- (6) (a) Yamaguchi, S.; Tamao, K. *Chem. Lett.* **2005**, 34, 2. (b) Yamaguchi, S.; Tamao, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 2327.
- (7) (a) Kyushin, S.; Ikarugi, M.; Goto, M.; Hiratsuka, H.; Matsumoto, H. *Organometallics* **1996**, 15, 1067. (b) Hiratsuka, H.; Tanaka, M.; Horiuchi, H.; Naris; Yoshinaga, T.; Oba, M.; Nishiyama, K. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 611, 71. (c) Kyushin, S.; Takemasa, N.; Matsumoto, H.; Horiuchi, H.; Hiratsuka, H. *Chem. Lett.* **2003**, 32, 1048. (d) Hiratsuka, H.; Horiuchi, H.; Furukawa, Y.; Watanabe, H.; Ishihara, A.; Okutsu, T.; Tobita, S.; Yoshinaga, T.; Shinohara, A.; Tokitoh, N.; Oba, M.; Nishiyama, K. *J. Phys. Chem. A*

- 2006, 110, 3868. (e) Horiuchi, H.; Tanaka, T.; Yoshimura, K.; Sato, K.; Kyushin, S.; Matsumoto, H.; Hiratsuka, H. *Chem. Lett.* **2006**, 35, 662. (f) Kyushin, S.; Ishikita, Y.; Matsumoto, H.; Horiuchi, H.; Hiratsuka, H. *Chem. Lett.* **2006**, 35, 64.
- (8) (a) Faitg, T.; Soulié, J.; Lallemand, J.-Y.; Mercier, F.; Mathey, F. *Tetrahedron* **2000**, 56, 101. (b) Inoue, S.; Takaya, H.; Tani, K.; Otsuka, S.; Sato, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4897. (c) Bergens, S. H.; Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 958. (d) Tanaka, K.; Fu, G. C. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8177. (e) Tanaka, K.; Shoji, T.; Hirano, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2007, 2687. (f) Nova, A.; Ujaque, G.; Albeniz, A. C.; Espinet, P. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 3323. (g) Hiroya, K.; Kurihara, Y.; Ogasawara, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, 34, 2287.
- (9) For a recent review of transition-metal catalyzed olefin isomerization, see: Tanaka, K. In *Comprehensive Organometallic Chemistry III*; Crabtree, R. H., Mingos, D. M. P., Ojima, I., Eds.; Elsevier: Oxford, U.K., 2007; Vol. 10, p 71.

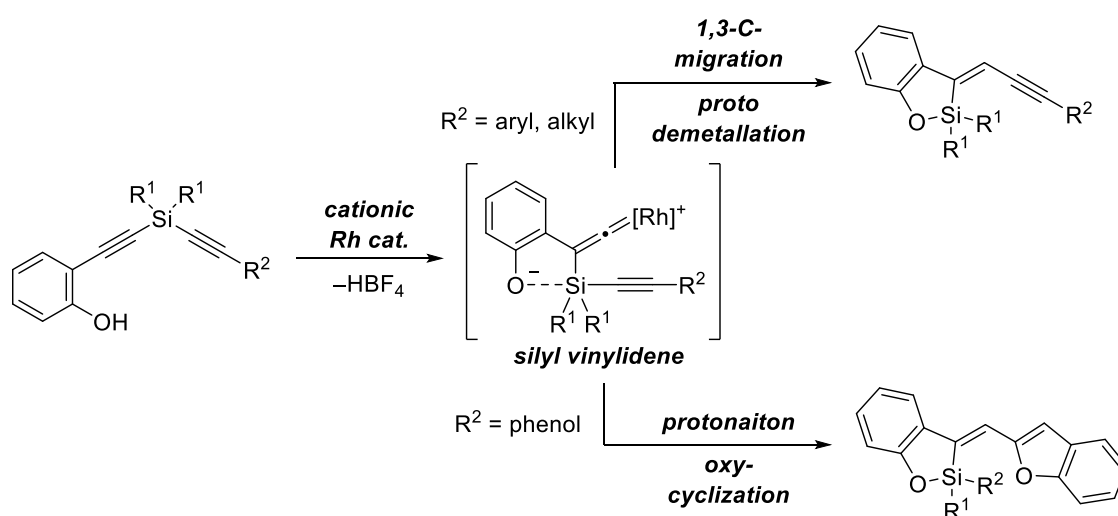
## 第四章

### 理論計算による反応機構の考察

## 第一節 緒言

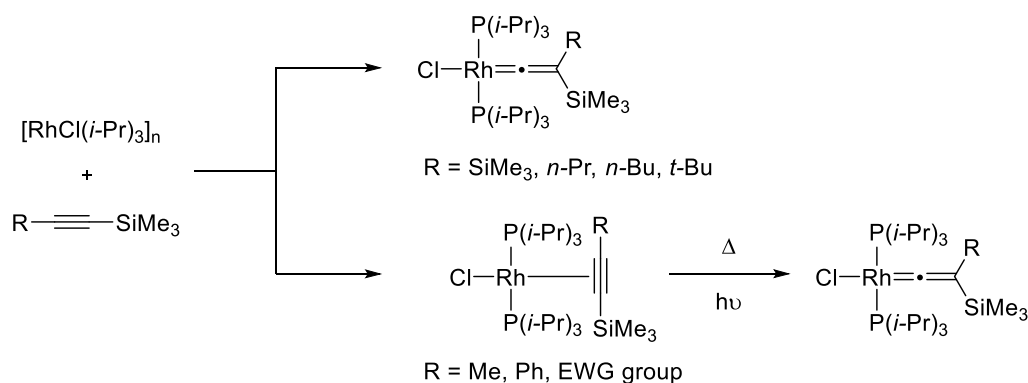
第一章から第三章において、アルキニルフェノール部位を有するケイ素架橋ジエンに、カチオン性ロジウム錯体触媒を反応させると、温和な反応条件でケイ素転位を伴ってシリルビニリデン錯体が生成し、これを鍵中間体としてカスケード反応が進行することを述べた(Scheme 4.1.)。序論でも述べたように、シリルビニリデン錯体を鍵中間体とする触媒反応はこれまでも報告されているが、高温条件を必要とした。一方、フェノール骨格を有する基質を用いた本反応では、温和な反応条件でシリルビニリデン錯体が生成し連続的な反応が進行することから、フェノール骨格がシリルビニリデン錯体の生成を促進していると考えられ、詳細な反応機構に興味をもたれる。

Scheme 4.1.



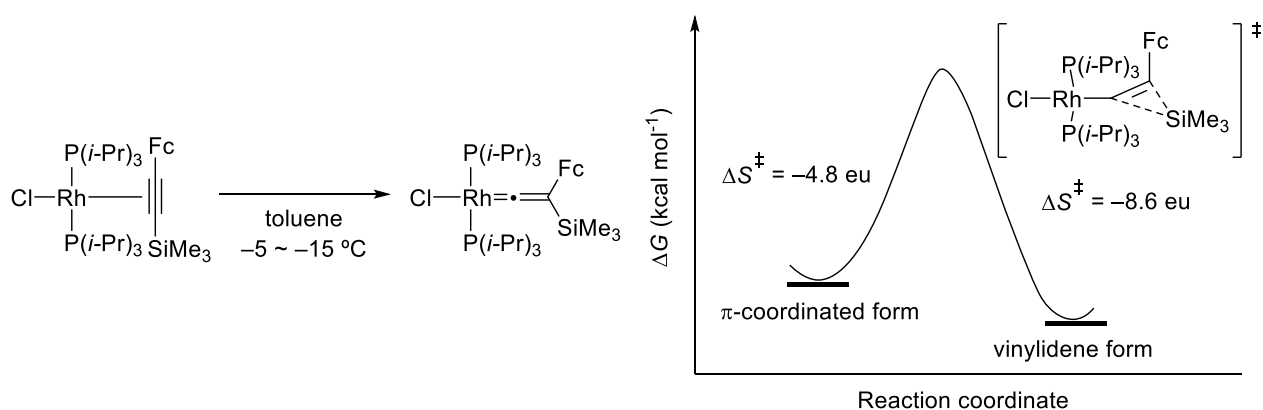
ロジウム錯体を用いたシリルビニリデン錯体の生成は、Wernerらにより精力的に研究が進められた<sup>1)</sup>。Wernerらは、様々な置換基を有するシリルアルキンを用いて検討を行った結果、アルキンのもう一方の置換基に反応性が大きく依存することを見出した(Scheme 4.2.)<sup>1a)</sup>。Rにシリル基や長鎖のアルキル基を有するアルキンは、ロジウムと等量では反応しないが、過剰量加えることでシリルビニリデン錯体が生成する。シリルビニリデン錯体の生成は瞬時に進行し、アルキンが $\pi$ 配位した錯体は生成しない。一方、メチル基/フェニル基/電子求引基を有するものでは、アルキンを等量加えることで反応が進行するが、ビニリデン錯体は生成せず $\pi$ 配位した錯体が得られる。得られた錯体は加熱、もしくは光励起することでビニリデン錯体へと変換される。

Scheme 4.2.



小澤らは、Werner らがシリルビニリデン錯体の生成に活性であることを見出した上記ロジウム錯体を用い、アルキン末端にフェロセニル基を有するシリルアルキンを用いて、ビニリデン錯体への異性化速度から活性化エントロピーを求めた(Scheme 4.3.)<sup>2)</sup>。得られた値は一般的な有機化合物におけるシリル基の 1,2-シグマトロピー転位と同程度であったことから、1,2-ケイ素転位は協奏的に進行していることが示唆された。

Scheme 4.3.

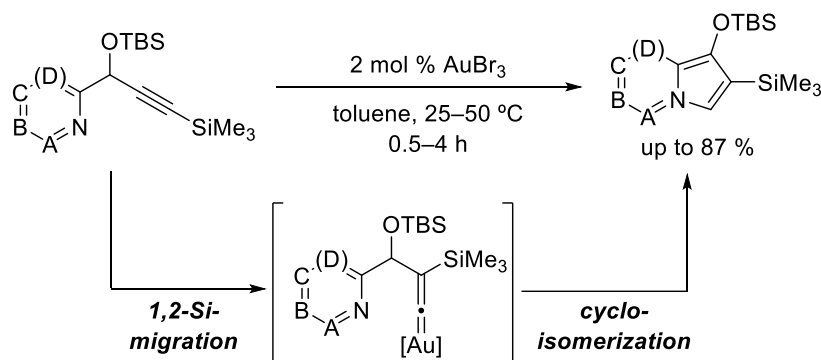


以上のように、ロジウムを用いたシリルビニリデン錯体合成に関しては、小澤らによって協奏的な 1,2-ケイ素転位機構が提唱されており、序論で述べたシリルビニリデン錯体を鍵中間体とする触媒反応においても同様な機構を経由した反応機構が提唱されている<sup>3)</sup>。しかし、生成物の置換基パターンからビニリデン錯体が中間体であることが提唱されており、いずれの反応においても反応機構に関する詳細な検討は行われておらず、実際に 1,2-ケイ素転位が進行していることは確かめられていない。

ところで、1,2-ケイ素転位を経由した環化異性化反応は、シリルビニリデン錯体を中間体とするものに限られておらず、様々な反応が報告がされている<sup>4)</sup>。特に Gevorgyan らは、金触媒を用いた 1,2-ケイ素転位を伴う種々ヘテロ環構築反応を報告している。はじめに Gevorgyan らは、金触媒を用いたアルキン末端ケイ素の転位を伴う環化異性化反応を報告した(Scheme 4.4.)<sup>4e)</sup>。序論でも述べたように、金触媒は 1,2-ハロゲン転位が進行することでビニリデン錯体が生成し、これを鍵中間体とすることで触媒反応

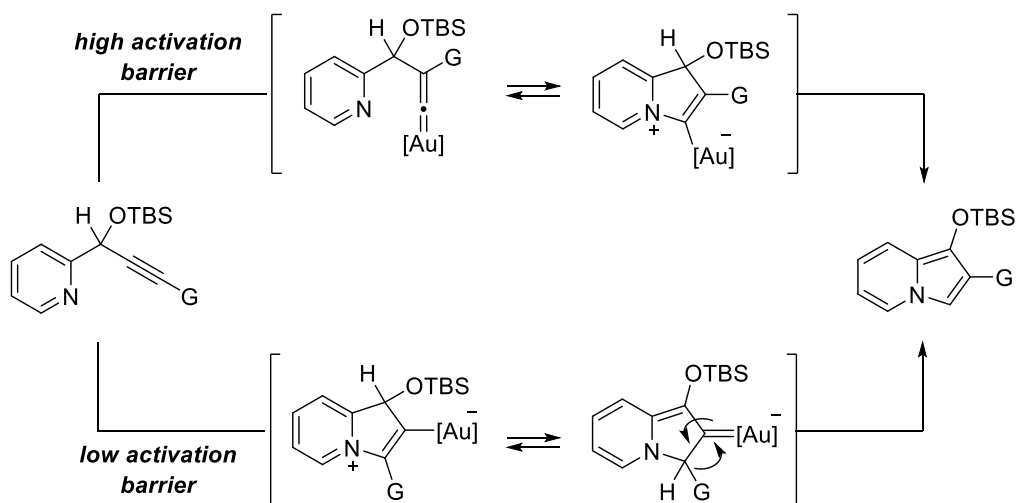
が進行することが報告されている<sup>5)</sup>。当初、Gevorgyan らも同様に、1,2-ケイ素転位によりシリルビニリデン錯体が生成し、 $\alpha$ 炭素への求核攻撃により環化異性化が進行する反応機構を提唱していた。

Scheme 4.4.



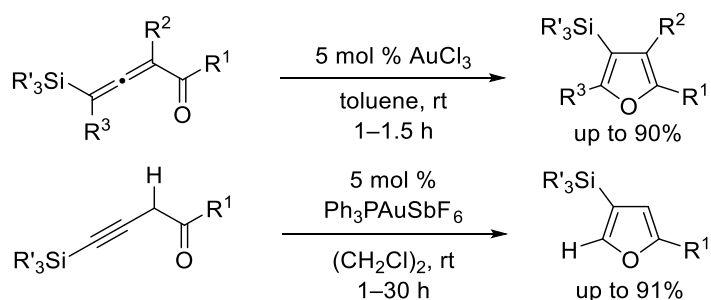
しかし、後に DFT 計算を用いて遷移状態の計算を行った結果、当初想定していた 1,2-ケイ素転位により生成したシリルビニリデン錯体を中間体とする反応経路に対し、5-endo 環化が進行することで金カルベンが生成し、1,2-転位によってケイ素と金の交換反応が進行する反応経路のほうが、エネルギー的に有利であることが明らかとなった(Scheme 4.5.)<sup>4c)</sup>。

Scheme 4.5.



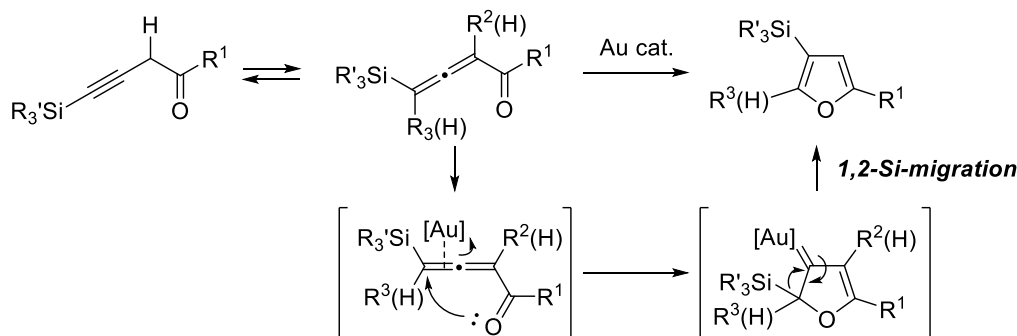
また、Gevorgyan らは、金触媒を用いたケイ素置換アレンルケトン/ホモプロパルギルケトンの環化異性化による 3-シリルフランの合成についても報告している(Scheme 4.6.)<sup>4b, 6)</sup>。

Scheme 4.6.



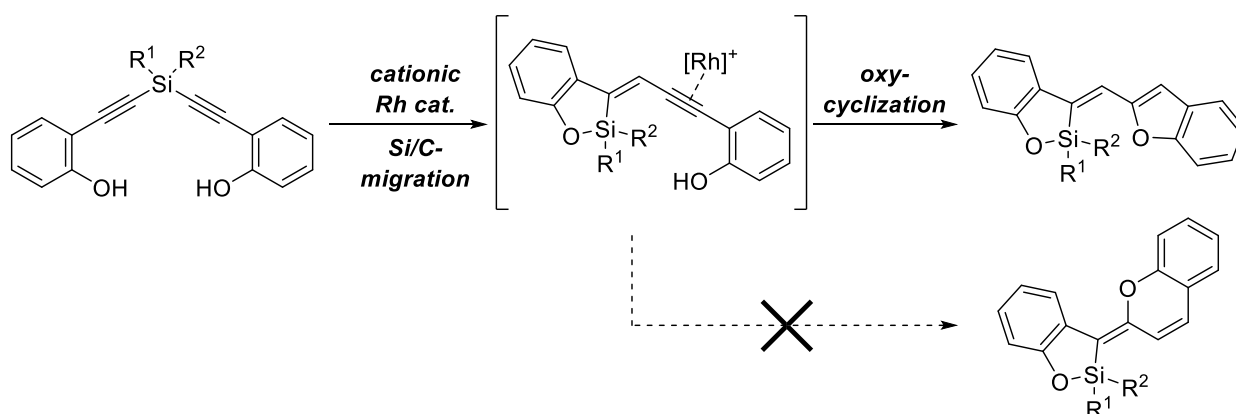
DFT 計算の結果から、アレニルケトンを用いた場合は、金と反応することで 5-endo 環化が進行し、生成した金カルベンとケイ素との 1,2-転位によるケイ素と金の交換反応が進行することで目的の 3-シリルフランが生成することが明らかとなった。また、ホモプロパルギルケトンを用いた場合も、異性化によりアレニルケトンを経由して反応が進行する(Scheme 4.7)。

Scheme 4.7.



以上のように、シリルビニリデン錯体の生成は、1,2-ケイ素転位による反応機構が提唱されているが、触媒反応における機構に関しては詳細な知見は報告されていない。また、Gevorgyan らの報告のように、理論計算を用いることで想定した反応経路よりもエネルギー的に有利な新たな反応経路が見出される場合もあり得る。筆者が見出した新規カスケード反応は、従来の高温条件を必要とする反応と比較して、ケイ素転位によるシリルビニリデン錯体生成が格段に温和な条件で進行する。このため、フェノール骨格が反応を促進していると考えられ、従来の高温条件を必要とする 1,2-ケイ素転位とは異なる経路でシリルビニリデン錯体が生成していると考えられる。また、第二章/第三章で述べたように、目的生成物とともにクロメルメチリデンベンゾオキサシロールが副生しており、複数の反応中間体や反応機構の存在が示唆される(Scheme 4.8)。このため筆者は、理論計算を用いて反応機構の詳細を明らかにした。

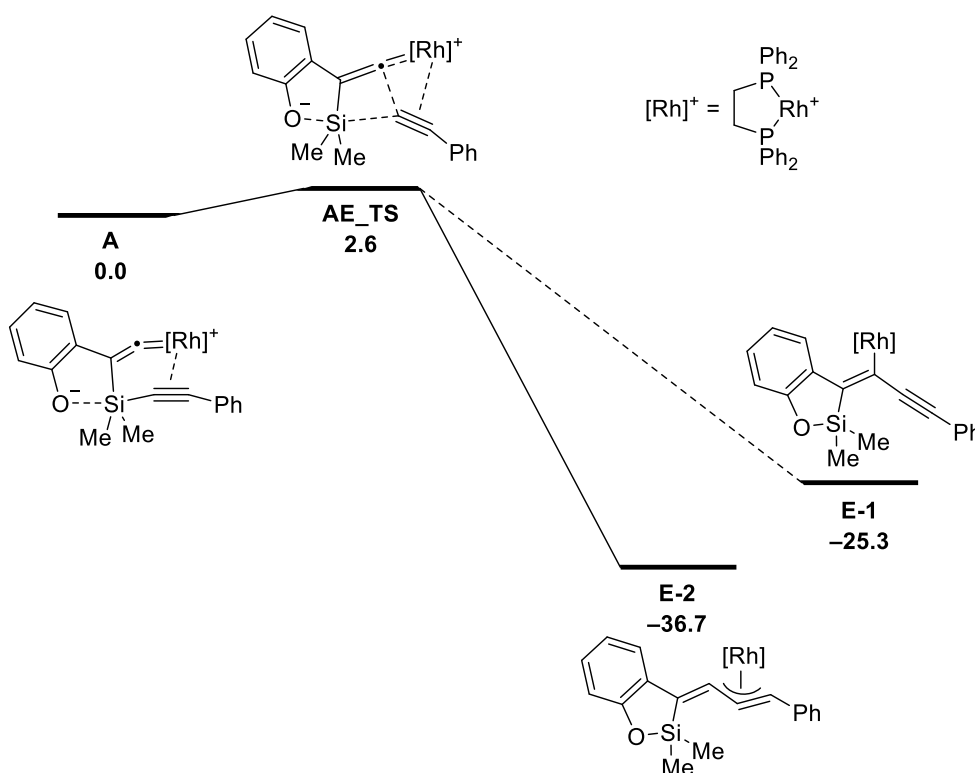
Scheme 4.8.



本章ではその詳細について述べる。

## 第二節 1,3-炭素転位反応の考察

はじめに、1,3-炭素転位反応の機構を明らかにするため、ケイ素上にメチル基を有する非対称ジイン、ロジウム/dppe 触媒を計算対象とし、DFT( $\omega$ B97X-D)法を用いて反応中間体に対する構造最適化をおこなった。計算は連続誘電体モデル(PCM)を適用したジクロロメタン中で行い、基底関数はロジウムに対してSDD、その他の原子に関しては6-31G(d, p)を適用し、DFT 計算には Gaussian 09 を利用した。計算の結果、脱プロトン化により、高配位ケイ素種を形成したシリルビニリデン錯体 **A** から遷移状態 **AE\_TS** を経由し、ビニルロジウム **E-1** ではなく、エネルギー的により有利な  $\eta^3$ -アレニル/プロパルギルロジウム **E-2** が生成することが明らかになった(Figure 4.1.)<sup>7)</sup>。また、**A** から **AE\_TS** への活性化エネルギーは  $2.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  であり、十分に小さいことから容易に反応が進行すると考えられる。



**Figure 4.1.** Gibbs-free energy diagram (in kcal mol<sup>-1</sup>) of the 1,3-alkyne migration pathway obtained by using the  $\omega$ B97XD functional with basis sets: SDD on Rh and 6-31G(d,p) on the other atoms, using PCM dichloromethane, in which  $[\text{Rh}]^+ = \text{Rh}^+ \text{-dppe}$ .

なお、IRC 計算からも遷移状態 TS から **E-1** ではなく、**E-2** に変換されることが確かめられた(Figure 4.2.)。よって本反応で進行した 1,3-炭素転位反応は、高配位ケイ素種 **A** から遷移状態 **AE\_TS** を経由して進行し、 $\eta^3$ -アレニルプロパルギルロジウム **E-1** が生成することが明らかとなった。

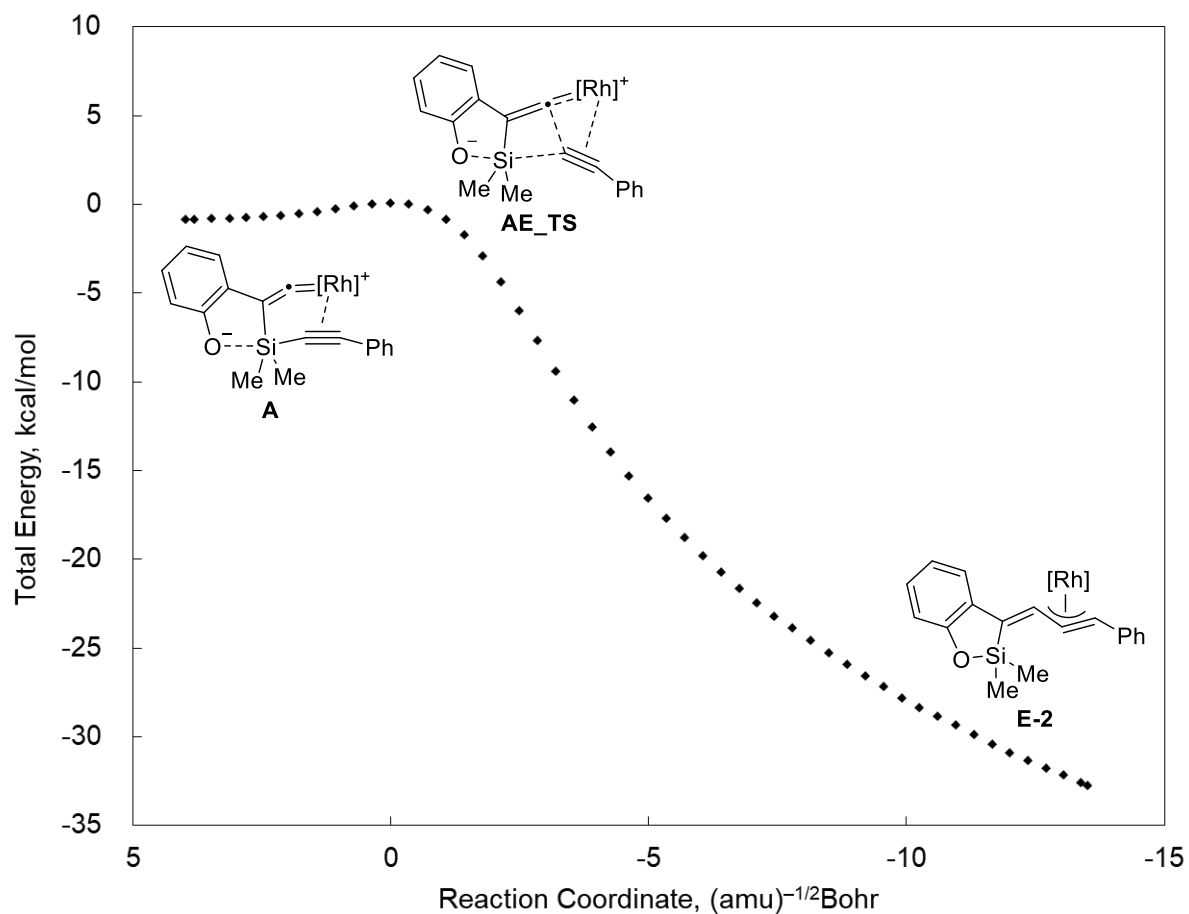
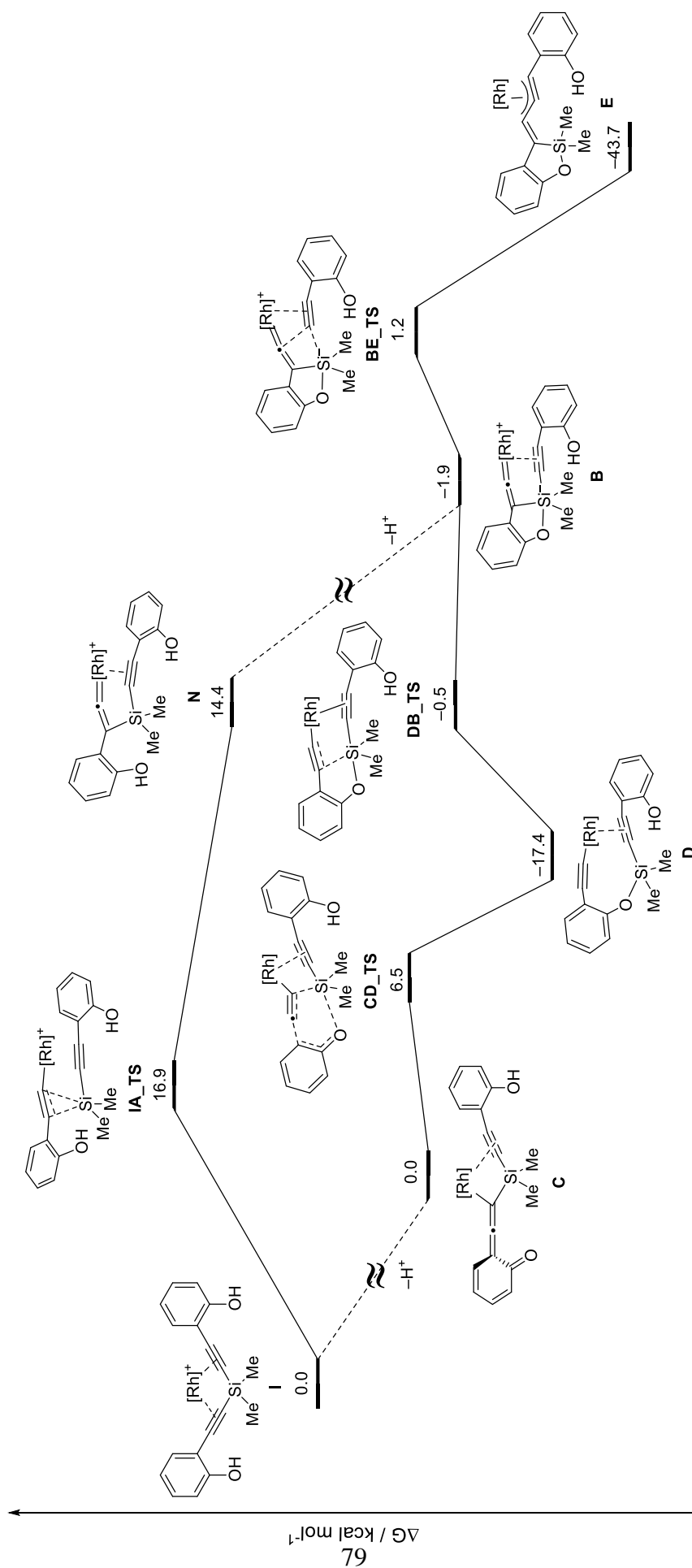


Figure 4.2. IRC curve for **AE\_TS**, transition state connecting **A** and **E-2**.

## 第三節 シリルビニリデン錯体生成機構の考察

第二節において筆者は、脱プロトン化により高配位ケイ素種を形成したシリルビニリデン錯体から、1,3-炭素転位反応が進行することを述べた。つぎに筆者は、同様のシリルビニリデン錯体 **B** の生成機構を明らかにするため、アルキニルフェノール部位とメチル基を2つ有する対称ジイン、およびロジウム/BIPHEP 触媒を計算対象とし、2層 ONIOM(QM:QM)法を用いて反応中間体に対する構造最適化をおこなった<sup>8)</sup>。ONIOM法は計算精度によって2層に分けられ、反応基質にはDFT( $\omega$ B97X-D)、ロジウムにはSDD+f、配位子にはPM6、その他の原子には6-31+G(d, p)を用いて計算を行った。計算結果を以下に示す(Figure 4.3.)。

計算の結果、シリルビニリデン錯体の生成経路は、フェノールが脱プロトン化してからケイ素転位が進行するもの(C→CD\_TS→D→DB\_TS→B)と、ケイ素転位の後にフェノールが脱プロトン化する(I→IA\_TS→A→B)、2つの反応経路が存在することが明らかとなった。脱プロトン化したジインにロジウムが反応する経路(C→CD\_TS→D→DB\_TS→B)では、ロジウムの求電子的活性化によりフェノールの脱芳香族化が進行し、アレニルロジウム **C** が生成する。アレニルロジウム **C** から遷移状態 CD\_TS を経由して形式的な Brook 転位である 1,5-ケイ素転位が進行することで約 18 kcal mol<sup>-1</sup> エネルギーの低いロジウムアセチリド錯体 **D** が生成する<sup>9)</sup>。ロジウムアセチリド錯体 **D** からは、遷移状態 DB\_TS を経由して炭素ケイ素結合形成を伴う環形成によりシリルビニリデン錯体 **B** が生成する。一方、ケイ素転位の後にジインの脱プロトン化が進行する経路では、遷移状態 IA\_TS を経由して従来提唱されていた 1,2-ケイ素転位が進行することでシリルビニリデン錯体 **A** が生成し、この後に脱プロトン化が進行することで、炭素ケイ素結合形成を伴う環形成によりシリルビニリデン錯体 **B** が生成する。アレニルロジウム **C** と遷移状態 CD\_TS とのエネルギー差は 6.5 kcal mol<sup>-1</sup> であるのに対し、**I** と遷移状態 IA\_TS とのエネルギー差は 16.9 kcal mol<sup>-1</sup> であり、10 kcal mol<sup>-1</sup> 以上のエネルギー差があることから、脱プロトン化を経由した反応経路(C→CD\_TS→D→DB\_TS→B)はエネルギー的により有利である。このため、本反応では従来提唱されていた 1,2-ケイ素転位ではなく、フェノールの脱芳香族化を経由した 1,5-ケイ素転位、および炭素ケイ素結合形成を伴う環化反応により、シリルビニリデン錯体が生成することが明らかとなった。また、確かにフェノール骨格がシリルビニリデン錯体の生成を促進していることが明らかとなった

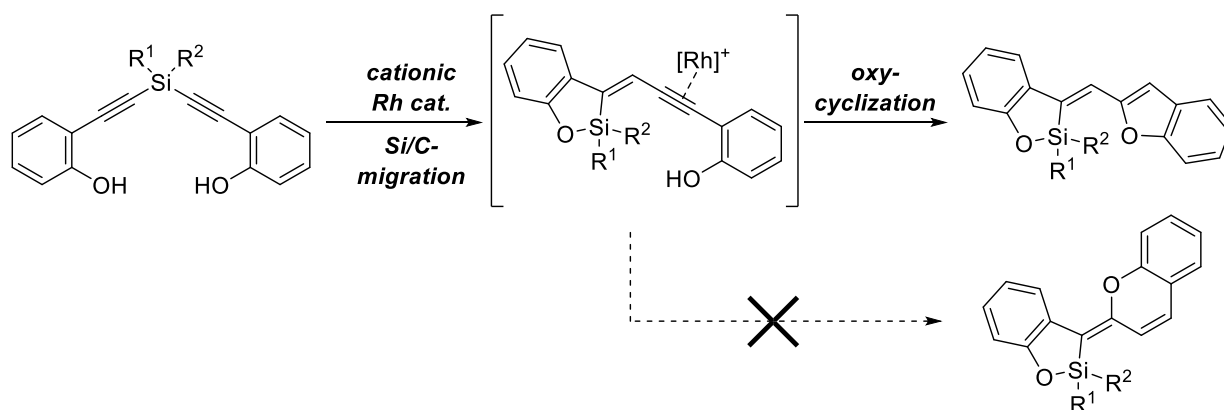


**Figure 4.1.** Gibbs free energy diagram (in kcal mol<sup>-1</sup>) of the reaction pathways in the rhodium-catalyzed cycloisomerization of bis(2-ethynylphenol)silanes leading to benzoxasiloles obtained by the ONIOM calculations, in which [Rh]<sup>+</sup> = Rh<sup>+</sup>-BIPHEP.

第四節  $\eta^3$ -アレニル/プロパルギルロジウム中間体からのプロトン化、およびオキシ環化

第二章、第三章での検討において筆者は、対称なケイ素架橋ジインを用いたカスケード反応によるベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロールの合成を報告した(Scheme 4.9.)。第二章緒言でも述べたように、ロジウム錯体触媒は $\pi$ 結合活性化を有することから<sup>10)</sup>、ケイ素/炭素の転位によりエンイン中間体が生成し、 $\pi$ 結合活性化によるアルキニルフェノール部位のオキシ環化が進行することで、目的とするベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロールが生成すると想定されていた。しかし検討の結果、エンイン中間体からは生成しないクロメルメチリデンベンゾオキサシロールが副生したことから、異なる中間体を経由した反応経路が存在することが示唆された。

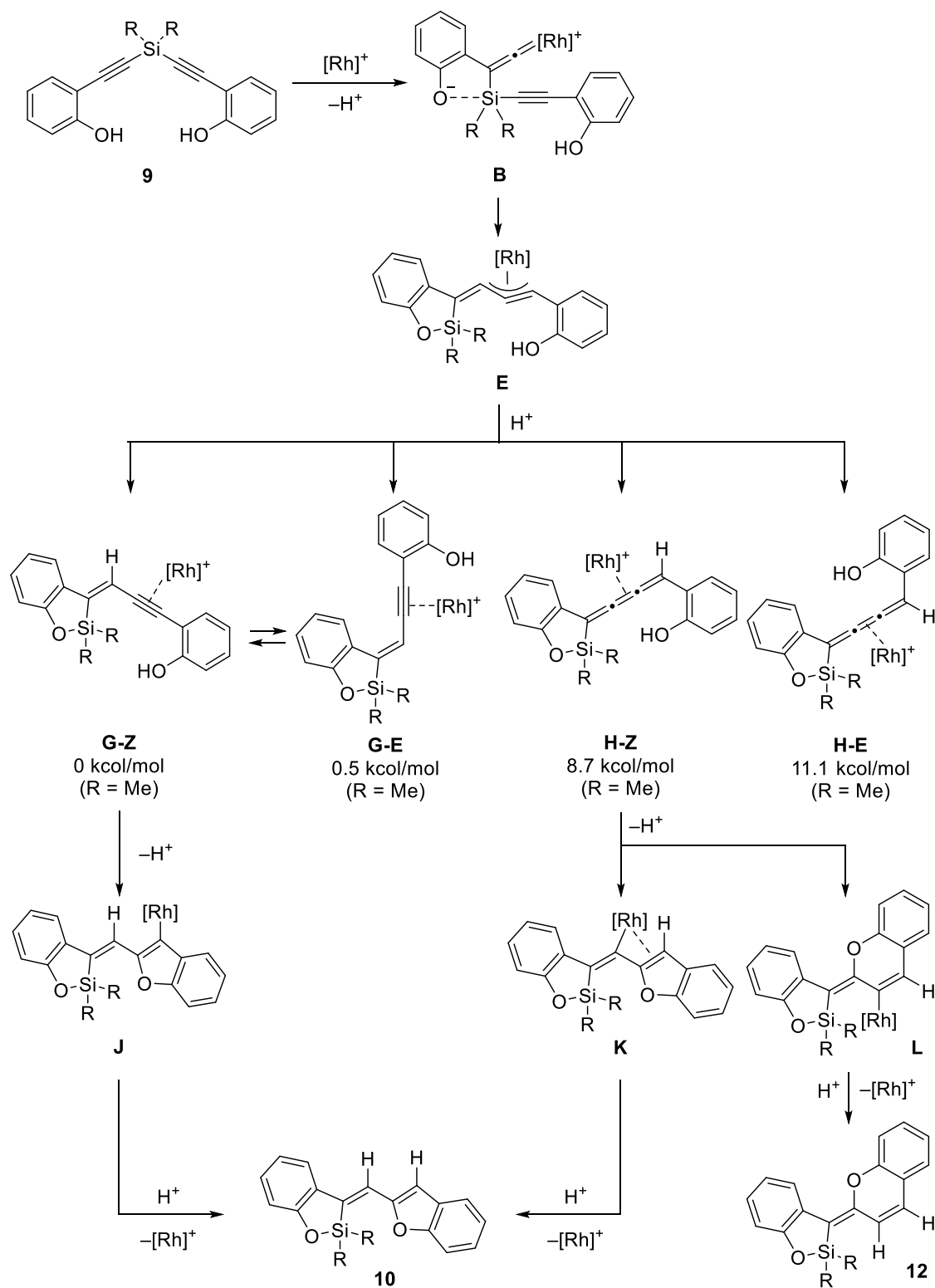
Scheme 4.9.



そこで筆者は、ONIOM法を用いて $\eta^3$ -アレニル/プロパルギルロジウム **E** のプロトン化により生成する中間体のギブス自由エネルギーを求めた。計算結果を以下に示す (Scheme 4.10.)。  $\eta^3$ -アレニル/プロパルギルロジウム **E** はプロトン化により、エンイン中間体 **G-Z**、**G-E**、トリエン中間体 **H-Z**、**H-E**、の4種を生成し得る。そこで、中間体 **F-Z** ( $0.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) を基準としてそれぞれのエネルギーを計算した結果、エンイン中間体はトリエン中間体に比べて  $8\text{-}11 \text{ kcal mol}^{-1}$  程度エネルギーが低いため、エンイン中間体はエネルギー的に有利であることが明らかとなった。また、第二章緒言でも述べたように、カチオン性ロジウム錯体触媒は、アリル位の C-H 結合活性化によるオレフィンの異性化が速やかに進行するため、**G-E** はエネルギー的に有利な **H-E** へ異性化すると考えられる<sup>11)</sup>。

以上より、 $\eta^3$ -アレニル/プロパルギルロジウム **E** のプロトン化により、エンイン中間体 **G** が生成する経路が最もエネルギー的に有利な反応経路であり、つづくオキシ環化により **10** が生成する反応経路が、本反応における主要な反応経路であることが計算によって示された。第二章、第三章より、主生成物として **10** が得られており、この計算結果は実験結果とよく一致するものである。

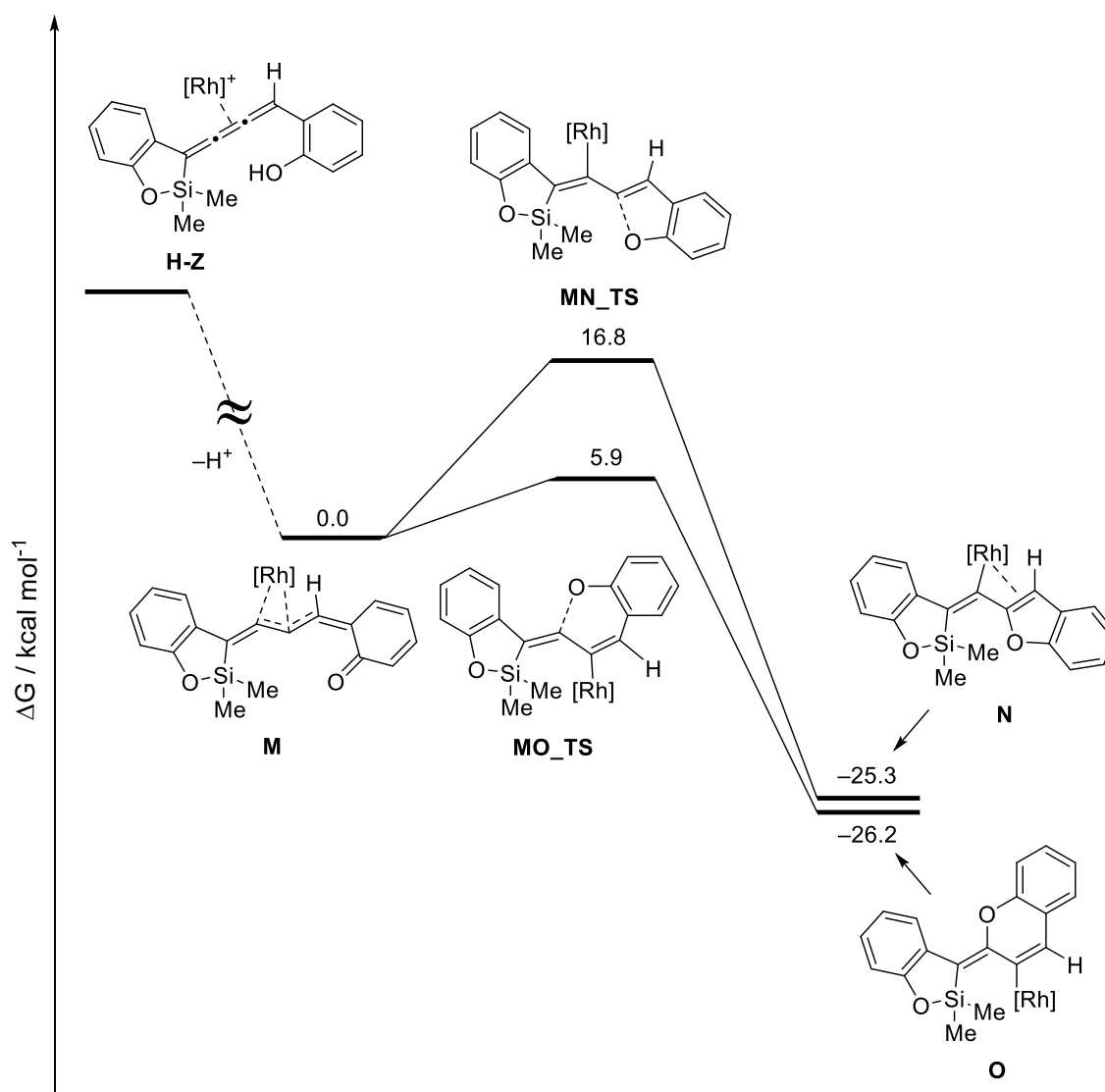
Scheme 4.10.



エネルギー的に有利なエンイン中間体 **G-Z** からは、クロメニリデンベンゾオキサシロール **12** は生成しない。一方、トリエン中間体 **H-Z**、**H-E** からは **10**、**12** ともに生成し得ることから、トリエン中間体 **H-Z** からの反応経路についても ONIOM 法を用いて計算を行った。計算結果を以下に示す(Figure 4.4.)。なお、前述のようにカチオン性ロジウム錯体触媒は、アリル位の C-H 結合活性化によるオレフィンの異性化が速やかに進行するため、エネルギー的に有利な **G-Z** からの経路についてのみ計算を行った。

はじめにトリエン中間体 **H-Z** は、脱プロトン化によりフェノールが脱芳香族化したロジウム錯体 **M** に変換される。ロジウム錯体 **M** は 5-exo 環化を経由して、プロトン化により主生成物である **10** に変換される **N**、6-endo 環化を経由して、プロトン化により副生成物である **12** に変換される **O** が生成する。それぞれの遷移状態 **MN\_TS**、**MO\_TS** について計算を行ったところ、遷移状態 **MO\_TS** は遷移状態 **MN\_TS** に比べエネルギーが 10 kcal mol<sup>-1</sup> 程度低く、エネルギー的に有利であることが明らかとなった。

以上の結果から、クロメニルメチリデンベンゾオキサシロールは、エネルギー的に不利な中間体であるトリエン **G-Z** を経由して生成することが明らかとなった。これは副生成物としてわずかに生成するという実験結果とよく一致する。

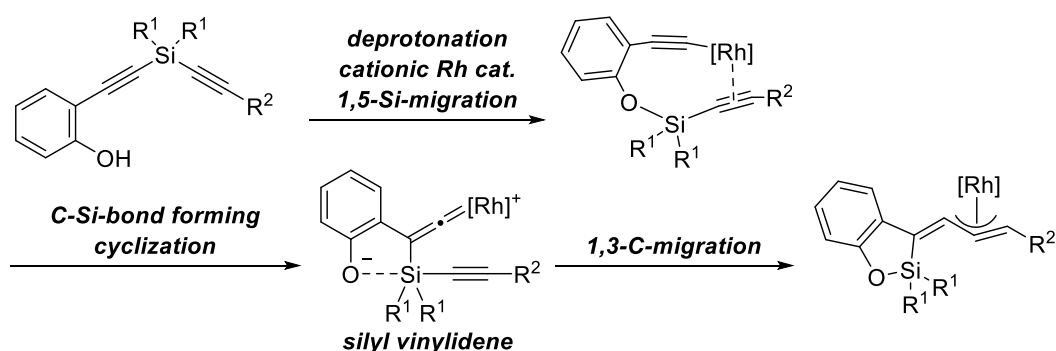


**Figure 4.4.** Gibbs free energy diagram (in kcal mol<sup>-1</sup>) of the reaction pathways in the rhodium-catalyzed oxycyclization pathway obtained by the ONIOM calculations, in which [Rh]<sup>+</sup> = Rh<sup>+</sup>-BIPHEP.

## 第五節 まとめ

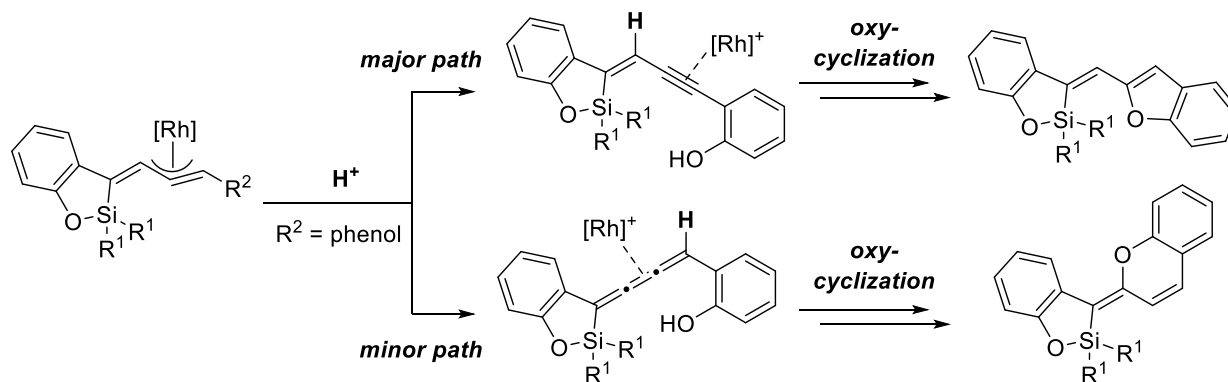
以上のように筆者は、シリルビニリデン錯体の生成、1,3-炭素転位反応、オキシ環化における反応経路について理論計算を行い、これらの詳細な機構を明らかにした。シリルビニリデン錯体の生成機構について ONIOM 法を用いて計算した結果、脱プロトン化した基質にロジウムが反応することでフェノールの脱芳香族化を伴ってアレニルロジウムが生成し、さらに 1,5-ケイ素転位を伴ってロジウムのアセチリド錯体が生成し、炭素ケイ素結合形成を伴う環形成により、シリルビニリデン錯体が生成することを明らかにした。従来提唱されていた 1,2-ケイ素転位による機構に比べ、エネルギー的に有利であり、フェノール骨格がシリルビニリデン錯体の生成を促進していることが示された。1,3-炭素転位反応についても DFT 法を用いて計算を行い、シリルビニリデン錯体から  $\eta^3$ -アレニル/プロパルギルロジウムが生成することが明らかとなった(Scheme 4.11.)。

Scheme 4.11.



また、 $\eta^3$ -アレニル/プロパルギルロジウム中間体のプロトン化により生成する、エンイン/トリエン中間体からのオキシ環化についても ONIOM 法を用いて計算を行った(Scheme 4.12.)。計算の結果、エンイン中間体はトリエン中間体よりもエネルギー的に有利であることが明らかとなった。また、エネルギー的に不利なトリエン中間体からはいずれの化合物も生成し得るが、クロメニルメチリデンベンゾオキサシロールが生成する遷移状態のほうがよりエネルギー的に有利であることから、ベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロールはエンイン中間体を經由して生成し、クロメニルメチリデンベンゾオキサシロールはトリエン中間体を經由して生成することが明らかとなった。

Scheme 4.12.



以上より、理論計算を用いることで、これまで明らかにされていなかったシリルビニリデン錯体を鍵中間体とする触媒反応の詳細な機構が明らかとなった。さらに、フェノール骨格がシリルビニリデン錯体の生成を促進するという新たな知見が得られ、この知見により、シリルビニリデン錯体を鍵中間体とする新規触媒反応のさらなる展開が可能になるものと期待される。

## 引用文献

- (1) (a) Schneider, D.; Werner, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1991**, *30*, 700. (b) Werner, H.; Schneider, D.; Schulz, M. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *451*, 175. (c) Werner, H.; Baum, M.; Schneider, D.; Windmueller, B. *Organometallics* **1994**, *13*, 1089. (d) Werner, H.; Bachmann, P.; Laubender, M.; Gevert, O. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998*, 1217.
- (2) Katayama, H.; Onitsuka, K.; Ozawa, F. *Organometallics* **1996**, *15*, 4642.
- (3) (a) Sakurai, H.; Nakadaira, Y.; Hosomi, A.; Eriyama, Y.; Hirama, K.; Kabuto, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8315. (b) Dankwardt, J. W. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5809. (c) Kim, H.; Lee, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10180. (d) Kanno, H.; Nakamura, K.; Noguchi, K.; Shibata, Y.; Tanaka, K. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 1654.
- (4) (a) Seregin, I. V.; Schammel, A. W.; Gevorgyan, V. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6876. (b) Shiroodi, R. K.; Vera, C. I.; Dudnik, A. S.; Gevorgyan, V. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 3251. (c) Xia, Y.; Dudnik, A. S.; Li, Y.; Gevorgyan, V. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5538. (d) Mochida, K.; Shimizu, M.; Hiyama, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8350. (e) Seregin, I. V.; Gevorgyan, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12050.
- (5) Mamane, V.; Hannen, P.; Fürstner, A. *Chem. Eur. J* **2004**, *10*, 4556.
- (6) Dudnik, A. S.; Xia, Y.; Li, Y.; Gevorgyan, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7645.
- (7) Martínez de Salinas, S.; Díez, J.; Falvello, L. R.; González, J.; Gamasa, M. P.; Lastra, E. *Organometallics* **2016**, *35*, 2793.
- (8) Svensson, M.; Humbel, S.; Froese, R. D. J.; Matsubara, T.; Sieber, S.; Morokuma, K. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19357.
- (9) (a) Takeda, K.; Haraguchi, H.; Okamoto, Y. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3705. (b) Liu, Q.; Chen, Y.; Zhang, X.; Houk, K. N.; Liang, Y.; Smith, A. B., 3rd *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8710.
- (10) (a) Isono, N.; Lautens, M. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1329. (b) Boyer, A.; Isono, N.; Lackner, S.; Lautens, M. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 6468.
- (11) (a) Nova, A.; Ujaque, G.; Albeniz, A. C.; Espinet, P. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3323. (b) Hiroya, K.; Kurihara, Y.; Ogasawara, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 2287. (c) Faitg, T.; Soulié, J.; Lallemand, J.-Y.; Mercier, F.; Mathey, F. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 101. (d) Inoue, S.; Takaya, H.; Tani, K.; Otsuka, S.; Sato, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4897. (e) Tanaka, K.; Fu, G. C. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8177. (f) Bergens, S. H.; Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 958. (g) Tanaka, K.; Shoji, T.; Hirano, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2007*, 2687.

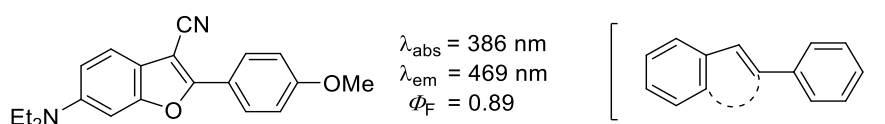


## 第五章

アルキニル/ベンゾフラニルメチリデン-  
ベンゾオキサシロール誘導体の光学特性

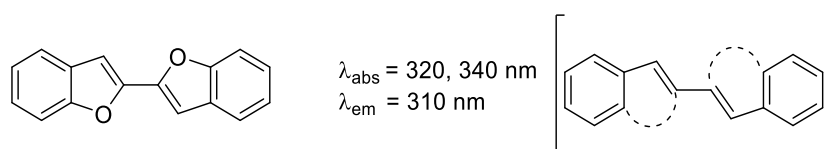
## 第一節 緒言

本反応において得られたベンゾフランメチリデンベンゾオキサシロールは、溶液状態においていずれも強く蛍光し、適切な置換基を導入した化合物は固体状態でも強い蛍光を示す。このような特性はフラン環の電子的特性に由来するものと考えられる。一般にフラン骨格は、医農薬品における基本骨格として知られているが<sup>1)</sup>、他の五環系ヘテロ環と比較して芳香族性が低いことから、電子輸送材料の基本骨格として様々な誘導体が報告されている<sup>2)</sup>。また、共役部位へのフラン骨格の導入、つまり共役部位を酸素で架橋することにより、剛直な平面構造が構築され、高効率な発光分子の合成が可能となる。ベンゾフランの2位にアリアルを導入したベンゾフラン誘導体は、スチルベン骨格が酸素で架橋された骨格であり、アルケン部位の異性化が抑制されることで高効率な蛍光を示す。これまでも様々な類縁体が報告されており<sup>3)</sup>、Wang らは種々置換基を有するベンゾフラン誘導体を合成し、適切な置換基の導入により最高で89%という非常に高い蛍光量子収率を示すことを明らかにした(Figure 5.1.)<sup>3d)</sup>。



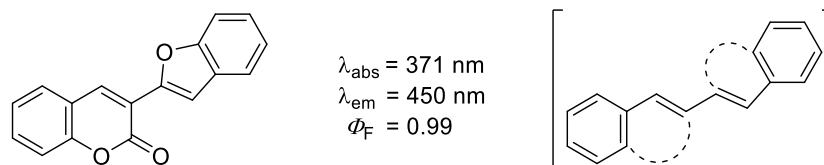
**Figure 5.1.** Photophysical properties of an aryl substituted benzofuran.

共役部位がさらに拡張したジベンゾブタジエン骨格においても、酸素の架橋により蛍光を示す。岸川らは、ジベンゾブタジエンが酸素によって二か所架橋された骨格であるジベンゾフランが強い蛍光を示すことを報告した(Figure 5.2.)<sup>4)</sup>。



**Figure 5.2.** Photophysical properties of dibenzofuran.

Messaoudi らは、ジベンゾブタジエンが酸素と二酸化炭素により架橋されたベンゾフランルクマリリンが蛍光を示すことを報告した(Figure 5.3.)<sup>4b)</sup>。無置換のものでは蛍光量子収率は99%というほぼ1に近い値を示すことが明らかにされた。



**Figure 5.3.** Photophysical properties of a chromenyl benzofuran derivative.

安達らは、ジナフチルプタジエン骨格が酸素によって架橋されたジナフトフランが蛍光を示すことを報告した(Figure 5.4.)<sup>5)</sup>。ジナフトフランは溶液状態において高い蛍光量子収率を示し、一般に消光傾向にある結晶状態においても高い値を示した。また、電子輸送材料としても優れた特性を示したことから、有機 EL におけるトランジスタと発光層の 2 つの役割を兼ね備えた有機発光型トランジスタ (OLET) としての利用が期待される<sup>6)</sup>。

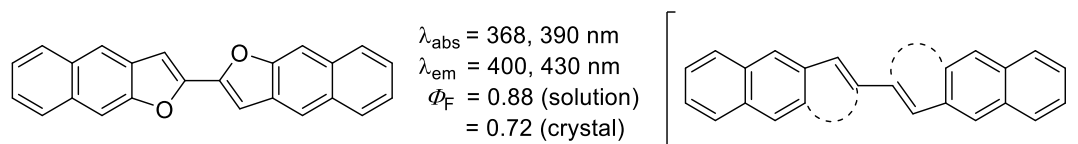


Figure 5.4. Photophysical properties of a dinaphthofuran.

序論第三節で述べた AIE を示すテトラフェニルシロール (TPS) は、ジベンゾプタジエンからベンゼンがさらに 2 つ拡張した骨格のジエン部位を架橋した骨格である。Tang らは酸素同族体であるテトラフェニルフラン (TPF) が、溶液状態で蛍光を示し凝集/フィルム状態では消光し、AIE 特性を示さないことを明らかにした(Figure 5.5.)<sup>7)</sup>。TPS は溶液状態においてアリール基が自由回転するため無放射失活過程が促進されることで消光するが、TPF では先述のような共役の効果により、アリール基の自由回転が束縛されることで放射失活過程が促進され溶液状態において蛍光を示す。一方、単結晶 X 線構造解析の結果から、結晶状態において TPF は分子間距離が近く、酸素上の孤立電子対が相互作用する。このため、無放射過程が促進され、凝集/フィルム状態において消光したと考えられる。なお、凝集によって消光する現象は ACQ (Aggregation-Caused Quenching) と呼ばれる。このように、蛍光を示すのに十分な共役長を有する骨格であっても、固体状態では架橋部位や置換基の違いにより蛍光効率に大きな差が生じる。

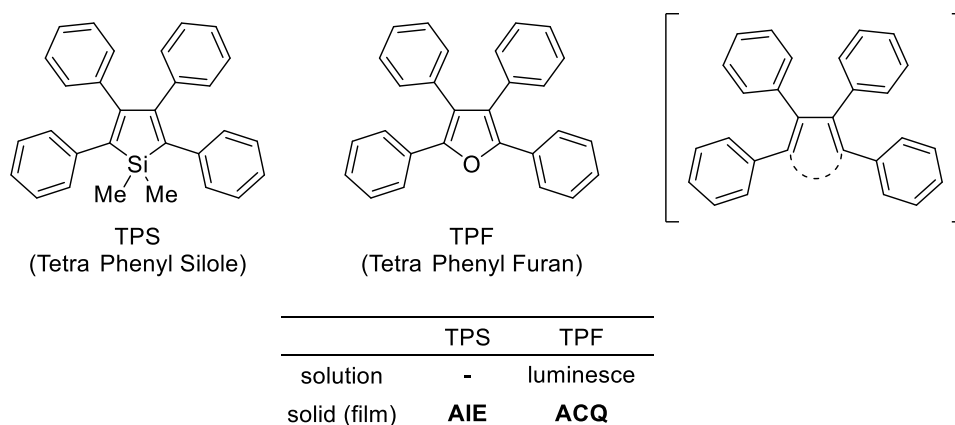
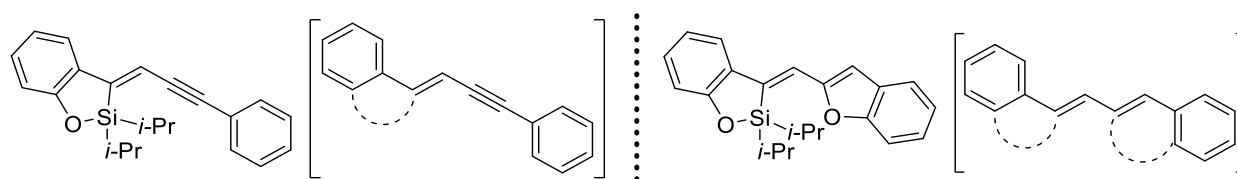


Figure 5.5. Comparison of photophysical properties of TPS and TPF.

以上より、柔軟な共役骨格に芳香族性の低いフラン骨格を導入することで、剛直な平面構造が効果的に共役し高効率な蛍光を示す。しかし、固体状態においては、架橋部位や置換基の位置により、分子間での相互作用により消光し得る。機能性材料は固体状態での機能発現が求められることから、より実用的な分子の開発には、分子間での相互作用を考慮した適切な置換基の導入が必要である。

本研究によって合成した化合物はいずれも蛍光を示し、特にベンゾフラン骨格を有するベンゾフランイルメチリデンベンゾオキサシロールは固体状態において特異な光学特性を示した。アルキニルメチリデンベンゾオキサシロールは、ジベンゾブテンイン骨格をベンゾオキサシロール骨格の構築により架橋した骨格であり、ベンゾフランイルメチリデンベンゾオキサシロールは、ジベンゾブタジエンをベンゾオキサシロール/ベンゾフラン骨格の構築により架橋した骨格であり、アルケン部位の異性化が抑制されることで蛍光を示したと推測される(Figure 5.6.)。また、固体状態での発光特性には、置換基の立体的な影響が直截的に影響することから、分子間での相互作用についても考慮する必要がある。以上より本章では、各化合物の溶液状態における光学特性の比較に加え、単結晶 X 線構造解析や DFT 計算を用いた複合的な考察により、溶液および固体状態における特異な光学特性の発現機構を解明することとした。



**Figure 5.6.** Structures of alkynylmethylidene-benzoxasiloles and benzofuranylmethylidene-benzoxasiloles.

## 第二節 アルキニルメチリデンベンゾオキサシロール誘導体の光学特性

第一章にて合成したアルキニルメチリデンベンゾオキサシロールの紫外可視吸収スペクトル、蛍光スペクトル、蛍光量子収率をクロロホルム溶液中で測定し、置換基が蛍光特性に与える影響を精査した。(Table 5.1., Figure 5.8-17.)。

置換基の電子的な影響について無置換の **2b** との比較を行った。エチニルベンゼン部位に置換基を導入した **2b**、**2d**、**2e**、では、極大吸収波長、蛍光波長ともにほとんど変化しなかった。一方、蛍光量子収率は電子供与基であるメチル基の導入により向上し、電子求引基であるトリフルオロメチル基の導入により低下した(Figure 5.8, 9.)。フェノール上に置換基を導入した **2j**、**2k**、**2l**、では、無置換の **2b** に比べて、極大吸収波長はメトキシ基を導入した **2l** のみ長波長側へ 10-20 nm 程度長波長シフトした。蛍光波長は置換基の影響が顕著に表れ、電子求引基を有する **2j** では 15-20 nm 程度短波長シフトし、電子供与基を有する **2l** では、50 nm 程度長波長シフトすることが明らかとなった(Figure 5.10, 11.)。蛍光量子収率も置換基の影響が顕著に表れ、電子求引基を有する **2j** では低下し、供与基を有する **2k**、**2l** では大きく向上した。ナフチル、ナフトール骨格を有する **2f**、**2m** では、極大吸収波長、蛍光波長ともに長波長シフトしたが、ナフトール骨格を有するものでより大きくシフトした(Figure 5.12, 13.)。蛍光量子収率はいずれにおいても向上した。

末端アルキンからの変換反応により得られた **4**、**5**、**7** では、極大吸収波長は2つの電子供与基（メチル基、メトキシ基）を有する **4**、エチニルベンゼン部位にエステルを有する **5** ではわずかに長波長シフトし、トリアゾール骨格を有する **7** ではわずかに短波長シフトした。極大蛍光波長は、**4** では無置換の **2b** よりも長波長シフトし、フェノール上にメチル基を有する **2k** と同程度となった。電子求引基であるエステルを有する **5** では 50-60 nm、トリアゾール骨格を有する **7** はでは 90 nm 程度長波長シフトした。蛍光量子収率は **4**、**5** では良好な値を示し、**7** では大きく低下した。また、固体状態では **4**、**5** は低下し、**7** では溶液状態と同程度となった。化合物 **4** と、**4** の脱シリル化により得られた **6** を比較したところ、**6** では極大吸収波長、蛍光波長ともに短波長シフトし、蛍光量子収率は 58% から 15% に著しく低下した。

以上の結果から、極大吸収波長、蛍光波長は電子供与基の導入また  $\pi$  共役骨格の拡張により長波長シフトし、電子求引基の導入により短波長シフトすることが明らかとなった。また、蛍光量子収率は電子供与基の導入により向上し、エステルを除く電子求引基の導入により低下した。また、脱シリル化体は大きく蛍光量子収率が著しく低下したことから、ケイ素架橋により蛍光特性が向上することが明らかとなった。

Table 5.1. Photophysical properties of alkynylmethylidene-benzoxasiloles<sup>a</sup>.

| compound  | UV-absorption         | fluorescence                                       | $\phi_F$                               |
|-----------|-----------------------|--|--|
|           | $\lambda_{\max}$ (nm) | $\lambda_{\max}$ / nm<br>(excited wavelength / nm) |  |
| <b>2b</b> | 311, 365              | 406, 419 (340)                                     | 0.248 (360)                            |
| <b>2d</b> | 370                   | 418 (340)  | 0.151 (330)                            |
| <b>2e</b> | 366, 383              | 403, 419 (340)                                     | 0.297 (370)                            |
| <b>2f</b> | 379, 400              | 413, 434 (340)                                     | 0.480 (380)                            |
| <b>2j</b> | 360, 377              | 391, 410 (340)                                     | 0.139 (340)                            |
| <b>2k</b> | 316, 368              | 420 (340)  | 0.482 (400)                            |
| <b>2l</b> | 323, 389              | 475 (340)  | 0.585 (400)                            |
| <b>2m</b> | 312, 392, 409         | 435, 458 (340)                                     | 0.429 (370)                            |
| <b>4</b>  | 375                   | 412, 427 (301)                                     | 0.567 (370)                            |
| <b>5</b>  | 386                   | 468 (301)  | 0.475 (410) / 0.075 <sup>b</sup> (410) |
| <b>6</b>  | 339                   | 388, 401 (300)                                     | 0.147 (370)                            |
| <b>7</b>  | 298, 360              | 496 (301)  | 0.186 (430) / 0.167 <sup>b</sup> (330) |

<sup>a</sup>Measured in CHCl<sub>3</sub> 1.25 × 10<sup>-5</sup> M at 25 °C. <sup>b</sup>In solid state

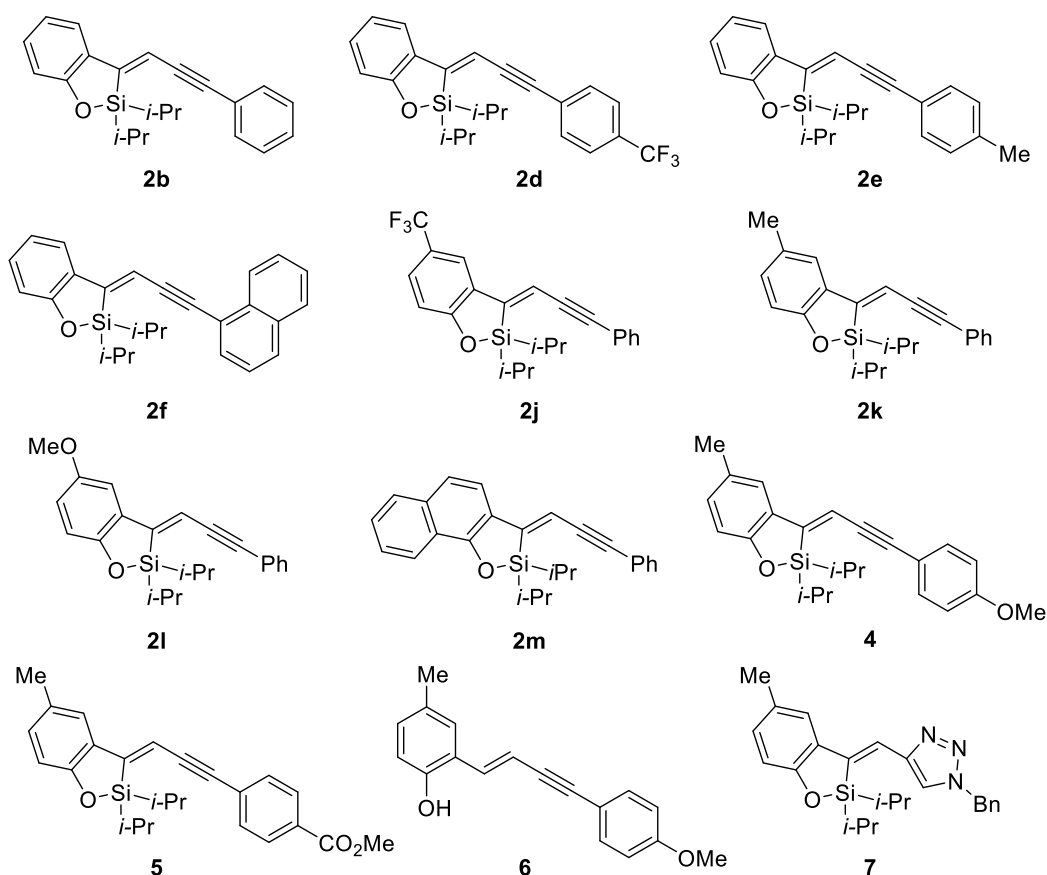
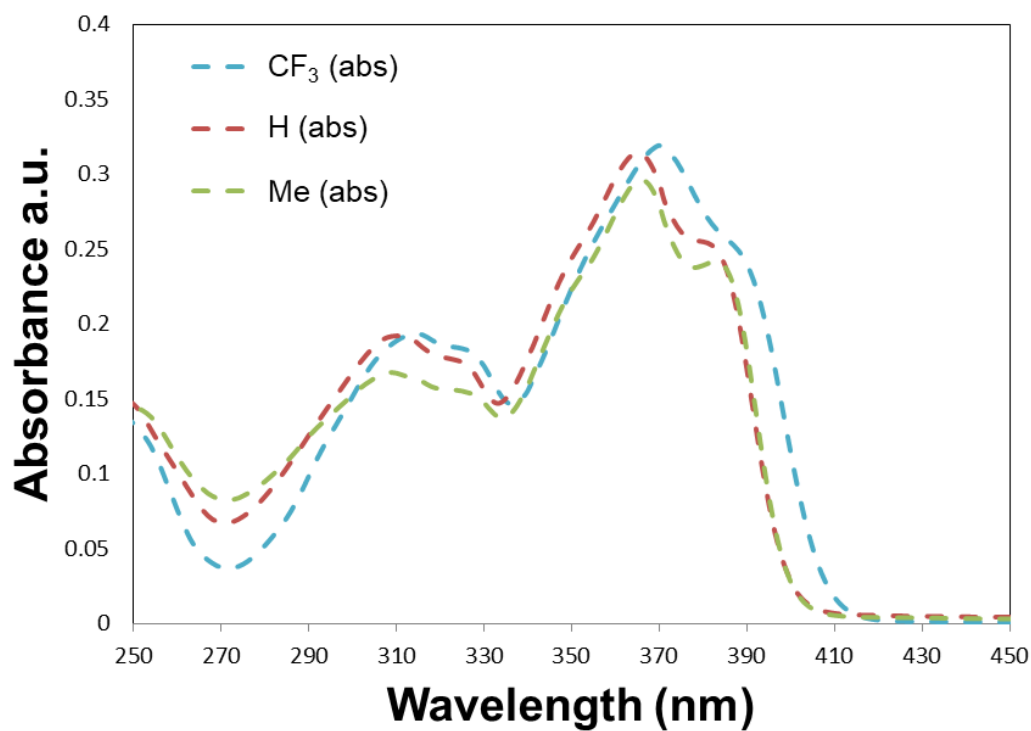
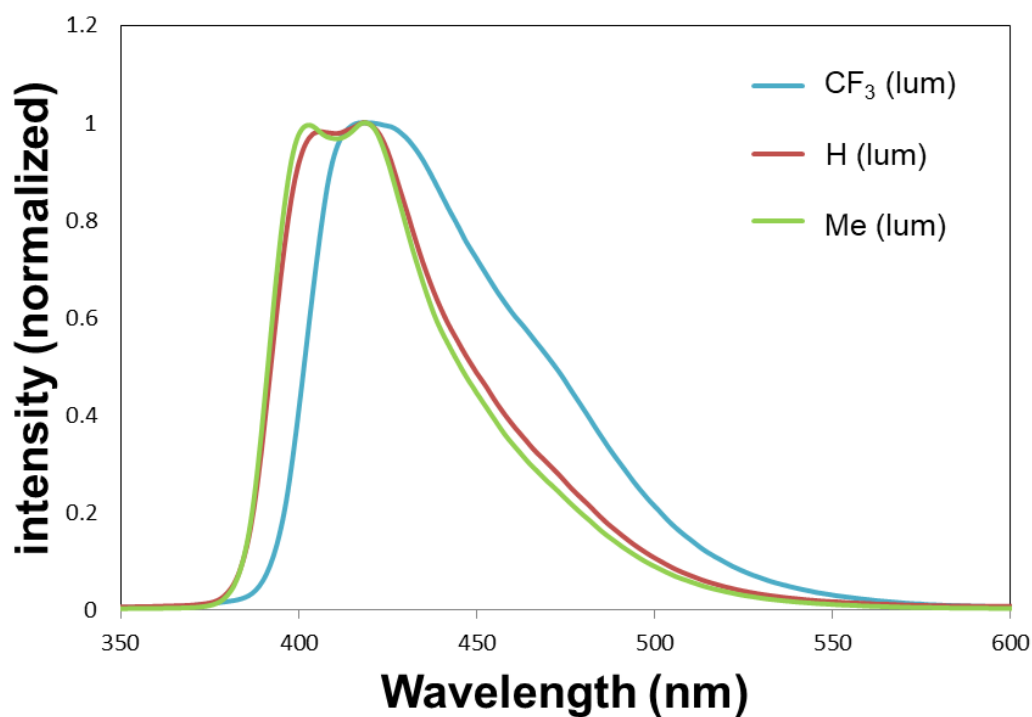


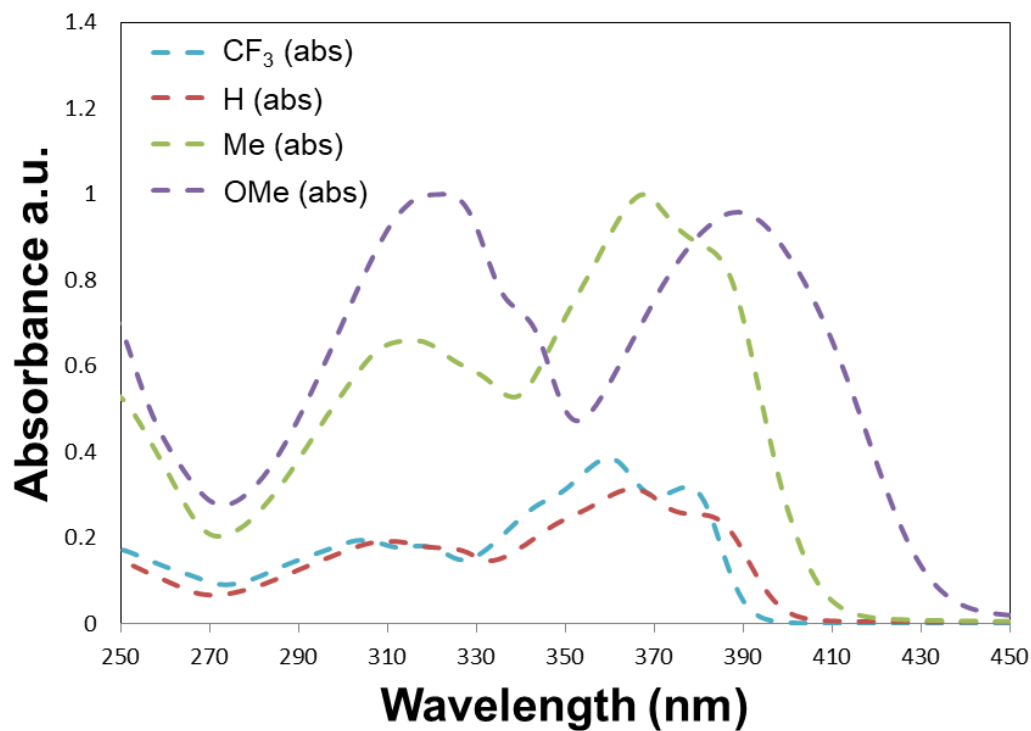
Figure 5.7. Structures of alkynylmethylidene-benzoxasiloles.



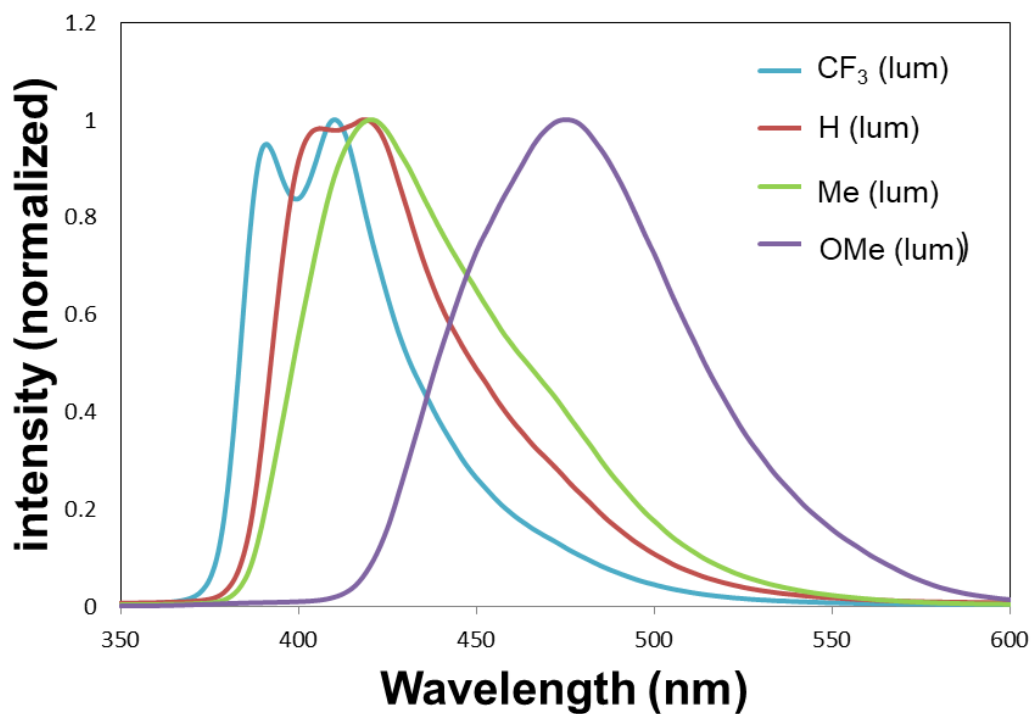
**Figure 5.8.** UV/Vis spectra of **2b** (red line), **2d** (light blue line), and **2e** (green line) in CHCl<sub>3</sub> at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C.



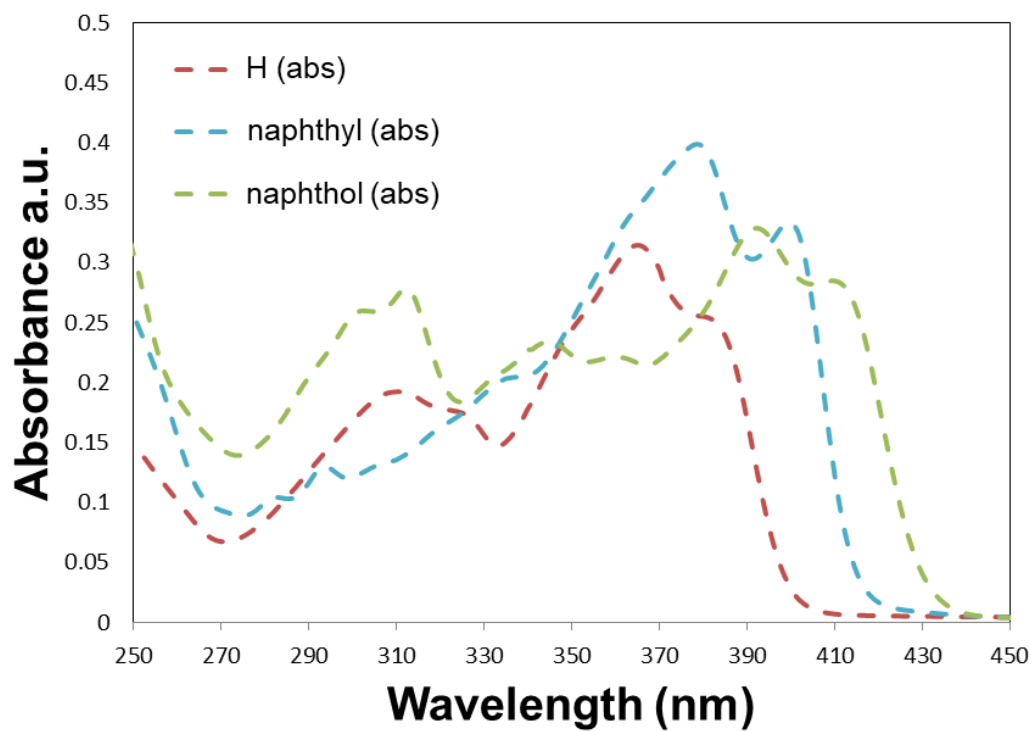
**Figure 5.9.** Fluorescence spectra of **2b** (red line), **2d** (light blue line), and **2e** (green line) in CHCl<sub>3</sub> at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C.



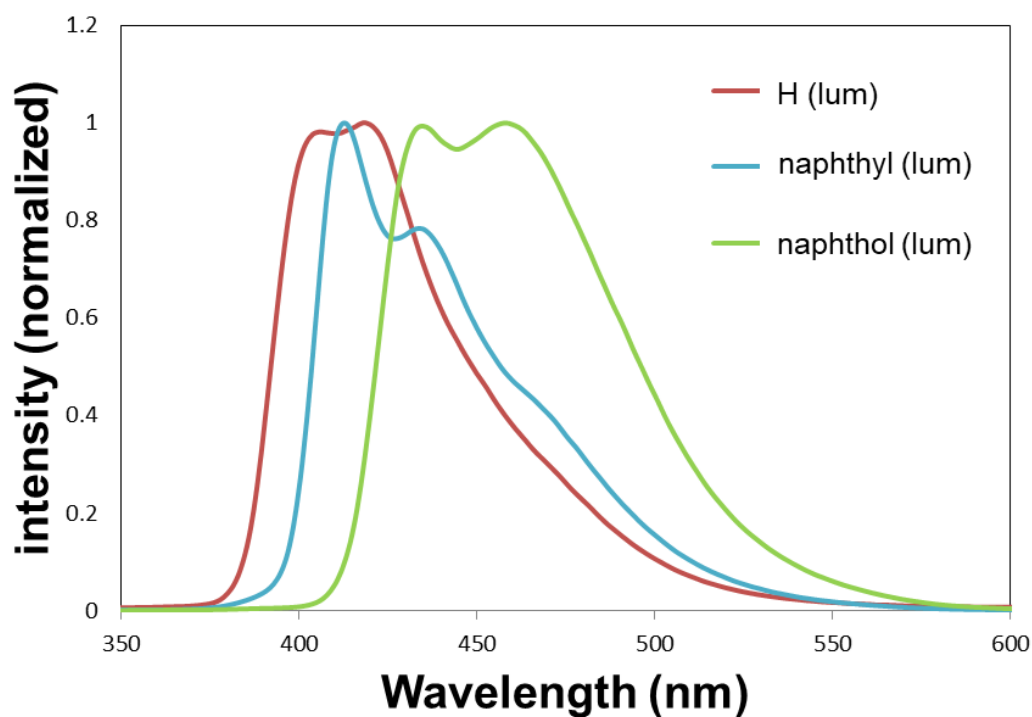
**Figure 5.10.** UV/Vis spectra of **2b** (red line), **2j** (light blue line), **2k** (green line), and **2f** (purple line) in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C.



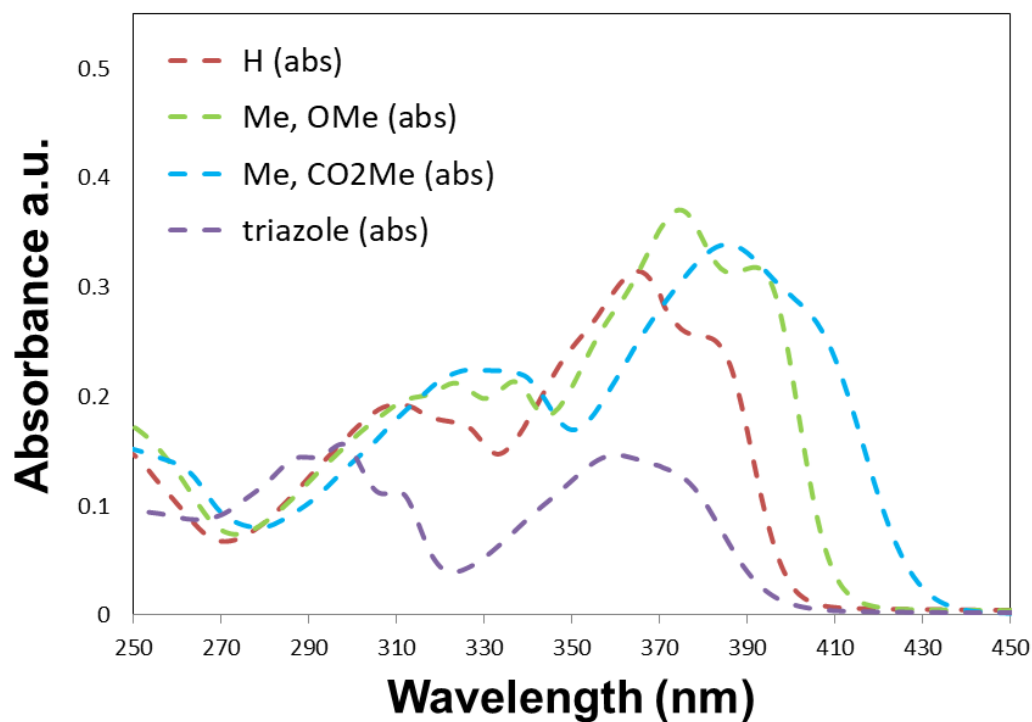
**Figure 5.11.** UV/Vis spectra of **2b** (red line), **2j** (light blue line), **2k** (green line), and **2f** (purple line) in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C.



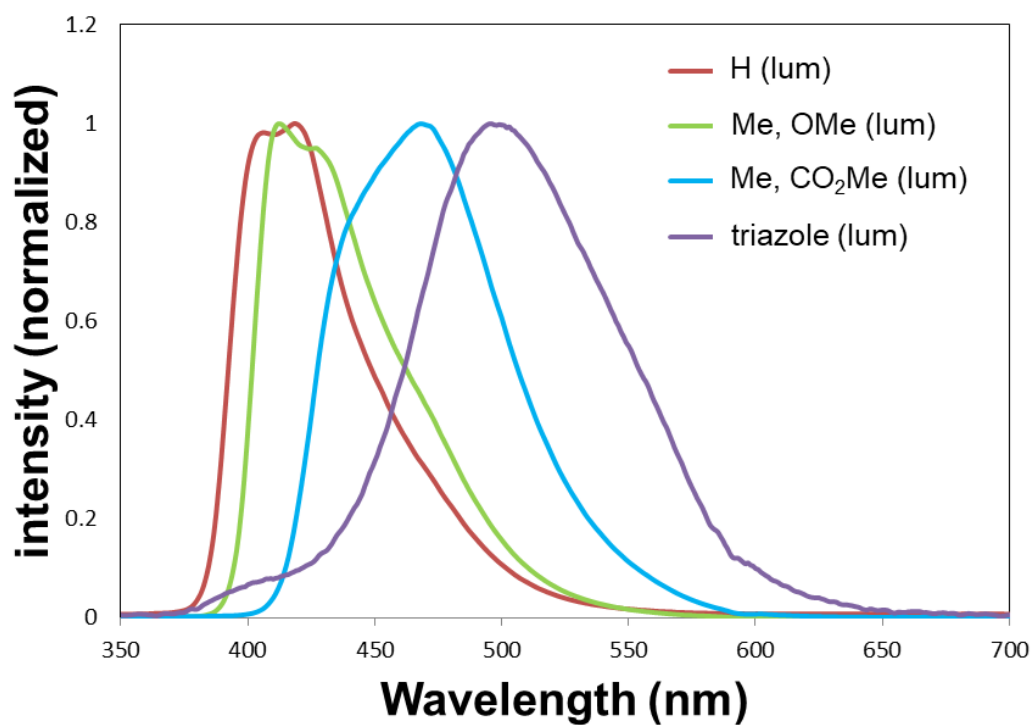
**Figure 5.12.** UV/Vis spectra of **2b** (red line), **2f** (light blue line), and **2m** (green line) in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C.



**Figure 5.13.** Fluorescence spectra of **2b** (red line), **2** (light blue line), and **2m** (green line) in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C.



**Figure 5.14.** UV/Vis spectra of **2b** (red line), **5** (light blue line), **4k** (green line), and **7** (purple line) in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C.



**Figure 5.15.** Fluorescence spectra of **2b** (red line), **5** (light blue line), **4k** (green line), and **7** (purple line) in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C.

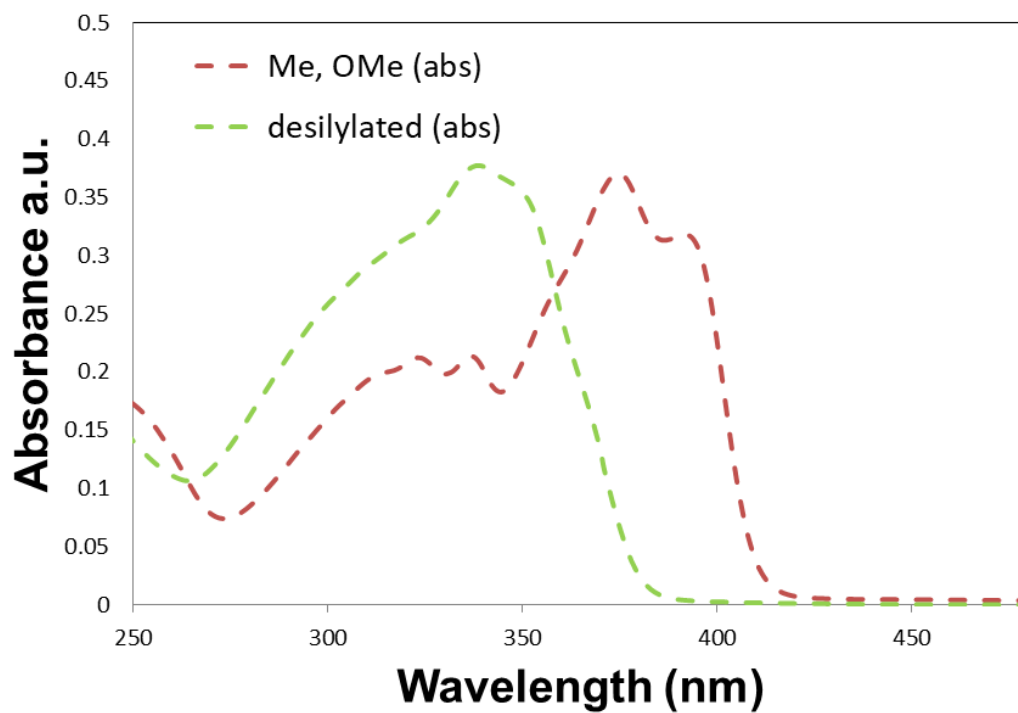


Figure 5.16. UV/Vis spectra of **4** (red line), and **6** (green line) in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5} \text{ M}$  at  $25^\circ \text{C}$ .

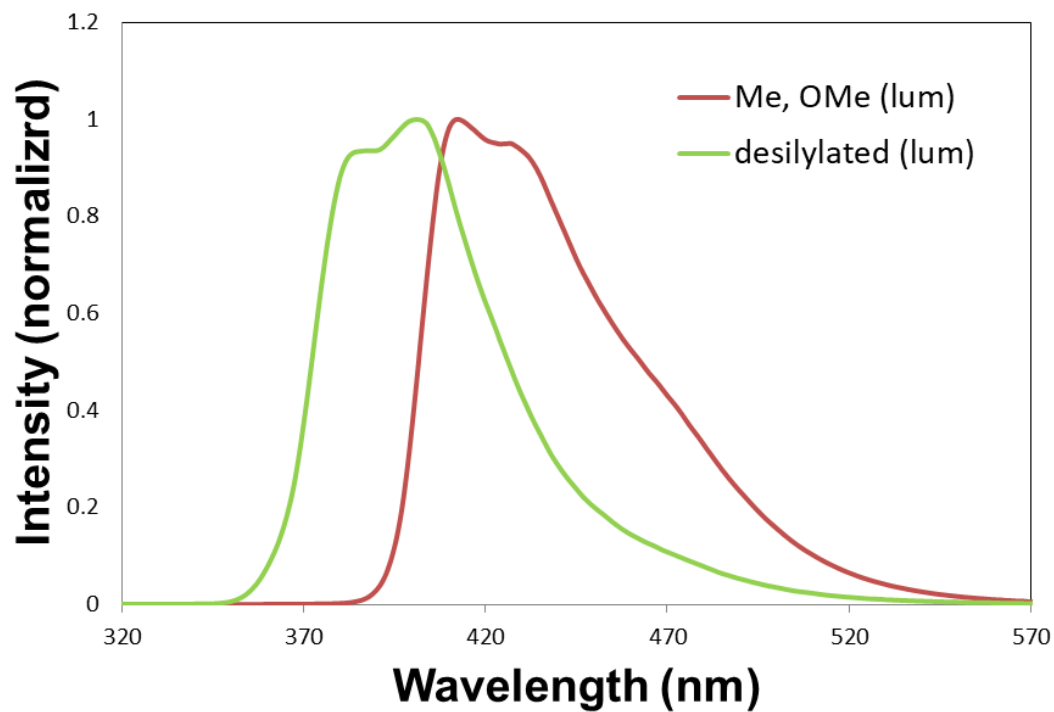


Figure 5.17. Fluorescence spectra of **4** (red line) and **6** (green line) in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5} \text{ M}$  at  $25^\circ \text{C}$ .

### 第三節 溶液状態におけるアキラルなベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロール誘導体の光学特性

第二章にて合成したベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロールの紫外可視吸収スペクトル、蛍光スペクトル、蛍光量子収率をクロロホルム溶液中で測定し、置換基が蛍光特性に与える影響を精査した(Table 5.2., Figure 5.19-24.)。

置換基の電子的な影響について無置換の **10a** との比較を行った。極大吸収波長は、無置換の **10a** では 376、397 nm に示し、電子求引基であるトリフルオロメチル基を有する **10e** では無置換の **10a** に比べて、それぞれ 10 nm 程度短波長シフトした。一方、弱い電子供与能基であるメチル基を有する **8** では 10 nm 程度長波長シフトし、電子供与能の強いメトキシ基を有する **10b** は長波長シフトした 401 nm に極大吸収波長を示した。極大蛍光波長は、無置換の **10a** では 411、430 nm に示し、電子求引基であるトリフルオロメチル基を有する **10e** では無置換の **10a** に比べて、それぞれ 5 nm 程度短波長シフトした。一方、弱い電子供与能基であるメチル基を有する **8** では 15 nm 長波長シフトし、電子供与能の強いメトキシ基を有する **10b** は大きく長波長シフトした 480 nm に極大吸収波長を示した(Figure 5.19, 20.)。

次にアルキル基（メチル基、*t*-ブチル基）を有する **8**、**10c**、**10g** での比較を行った。いずれにおいてもほぼ同じ極大吸収波長を示した。また、極大蛍光波長はパラ位に置換基を有する **8**、**10c** でほぼ同じであったが、メタ位に置換基を有する **10g** では僅かに短波長側へシフトした(Figure 5.21, 22.)。

$\pi$  共役が拡張した **10d**、**10h**、電子求引基であるアセチル基を有する **10f** についても比較を行った。極大吸収波長に関しては、いずれも二つの極大吸収波長を示し、無置換の **10a** に比べて、**10d** では 10 nm 程度、**10h** では 15 nm 程度長波長側へシフトした。一方、アセチル基を有する **10f** は、トリフルオロメチル基を有する **10e** とは異なり無置換の **10a** とほぼ同じ値だった。蛍光波長は、**10d**、**10h** でブロードな波形を示し、極大蛍光波長は **10d** では 460 nm、**10h** は 488 nm を示し、無置換の **10a** よりも長波長シフトした。アセチル基を有する **10f** 無置換の **10a** と同程度の値を示した(Figure 5.23, 24.)。

蛍光量子収率はいずれの化合物においても非常に高い値を示した<sup>9</sup>。無置換の **10a** は 76% を示し、アルキル、アリール類を有する **8**、**10c**、**10d**、**10g** ではさらに向上し、いずれも 80% 以上という非常に高い値を示した。一方、強い電子供与性基であるメトキシ基を有する **10b** では **10a** に比べて 7% 程度低下した。電子求引基であるトリフルオロメチル基、アセチル基を有する **10e**、**10f** ではいずれも 15% 程度低下した。また、ナフトール骨格を有する **10h** では 30% 程度低下し最も低い値となった(Table 5.2.)。

以上の結果から、アルキルメチリデンベンゾオキサシロール誘導体と同様に、極大吸収波長、蛍光波長は電子供与基の導入、または  $\pi$  共役骨格の拡張により長波長シフトし、電子求引基の導入により短波長シフトすることが明らかとなった。また、いずれにおいても優れた蛍光量子収率を示し、無置換もしくはアルキル基、アリール基の導入した化合物は特に高い蛍光量子収率を示した。一方、電子求引基の導入または  $\pi$  共役骨格の拡張により蛍光量子収率は低下した。

Table 5.2. Photophysical properties of benzofuranylmethylidene-benzoxasiloles<sup>a</sup>.

| compound   | UV-absorption         | fluorescence                                       | $\phi_F$    |
|------------|-----------------------|--|-------------|
|            | $\lambda_{\max}$ (nm) | $\lambda_{\max}$ / nm<br>(excited wavelength / nm) |             |
| <b>10a</b> | 376, 397              | 411, 430 (300)                                     | 0.756 (300) |
| <b>10b</b> | 401                   | 480 (340)  | 0.691 (340) |
| <b>8</b>   | 384, 405              | 426, 445 (301)                                     | 0.843 (400) |
| <b>10c</b> | 383, 404              | 423, 443 (300)                                     | 0.866 (330) |
| <b>10d</b> | 389, 409              | 460 (340)  | 0.844 (340) |
| <b>10e</b> | 372, 398              | 404, 424 (300)                                     | 0.606 (340) |
| <b>10f</b> | 377, 398              | 409, 430 (300)                                     | 0.603 (300) |
| <b>10g</b> | 381, 403              | 416, 437 (300)                                     | 0.803 (360) |
| <b>10h</b> | 392, 413              | 488 (340)  | 0.442 (370) |

<sup>a</sup>Measured in CHCl<sub>3</sub> at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C.

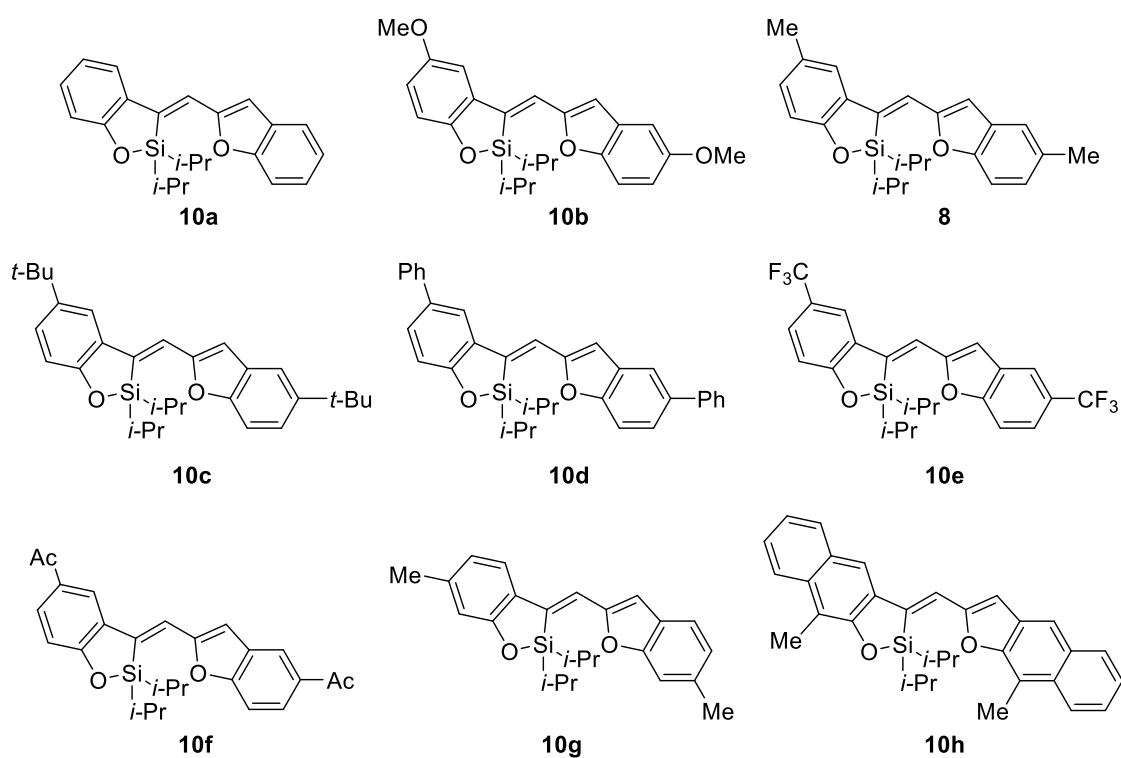
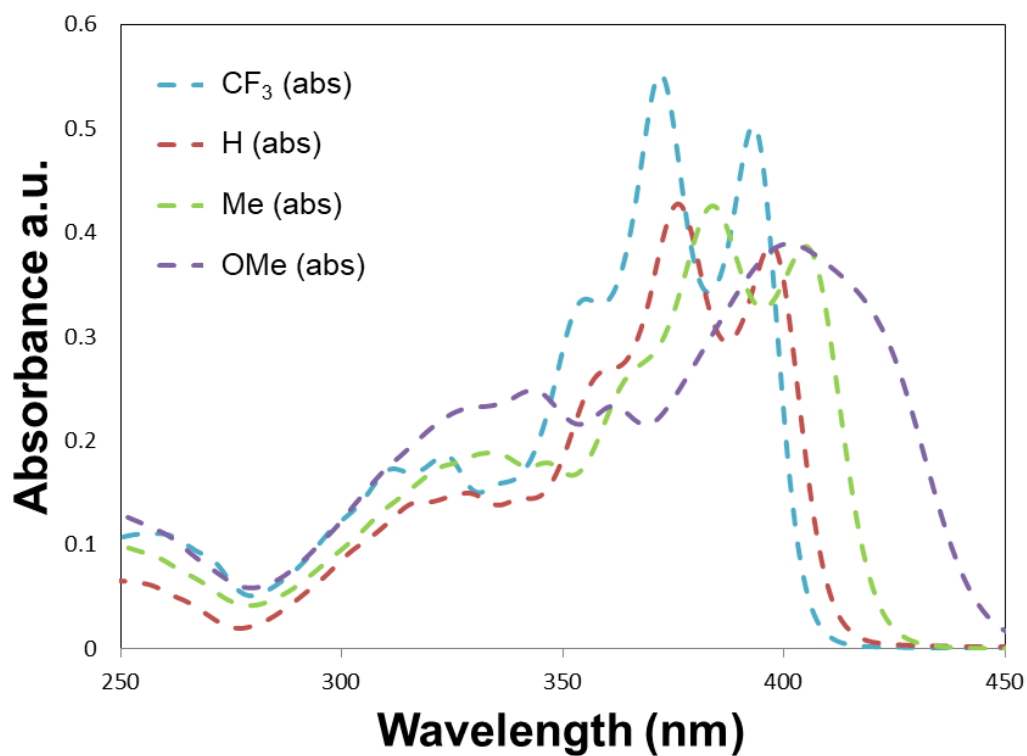
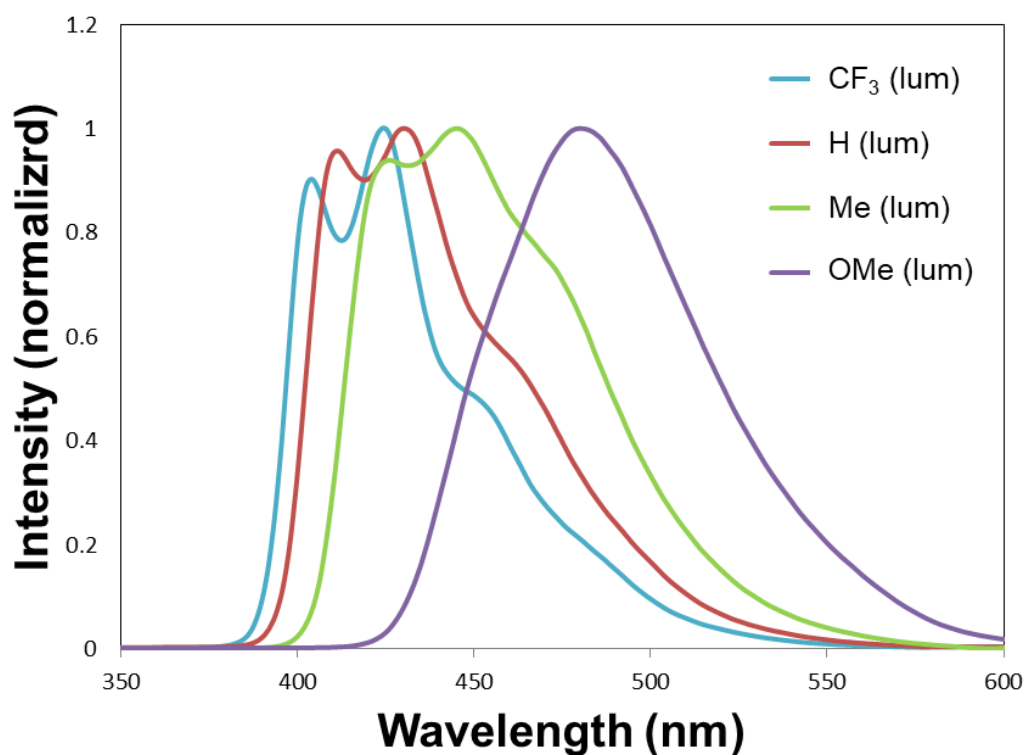


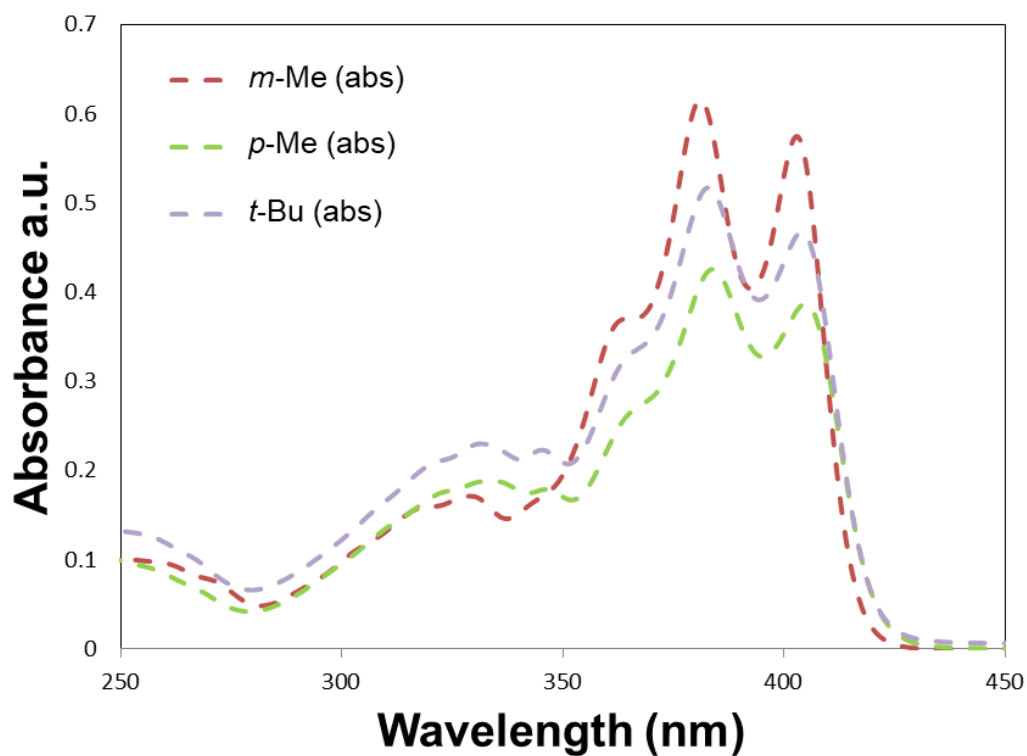
Figure 5.18. Structures of benzofuranylmethylidene-benzoxasiloles.



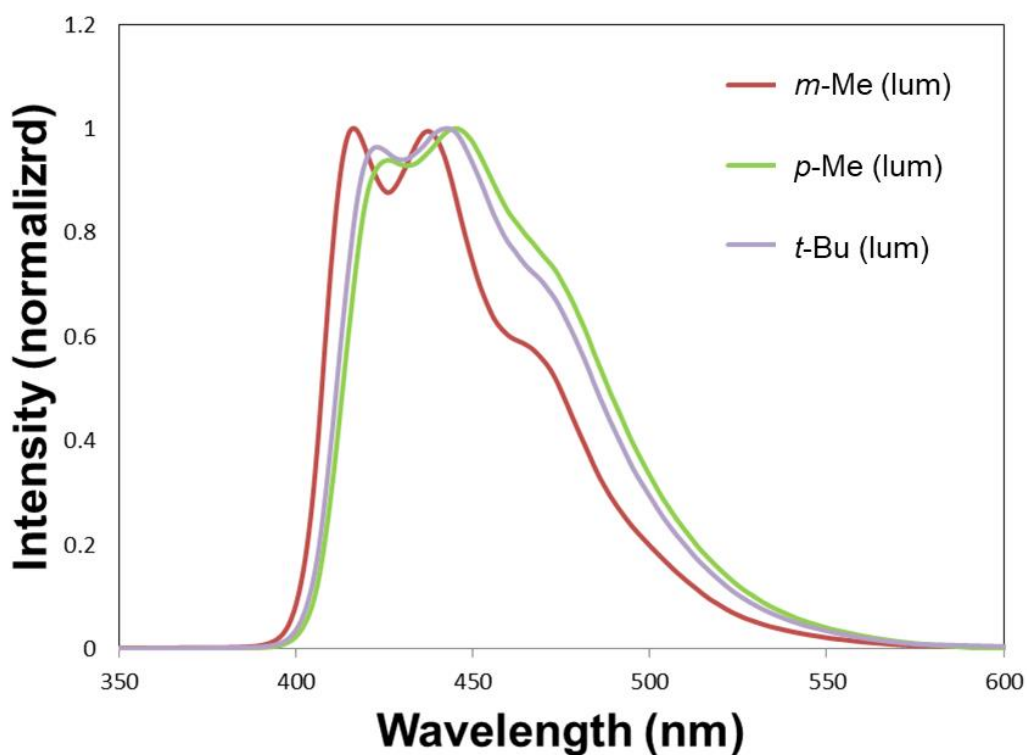
**Figure 5.19.** UV/Vis spectra of **10a** (red line), **10e** (light blue line), **8** (green line), and **10b** (purple line) in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C.



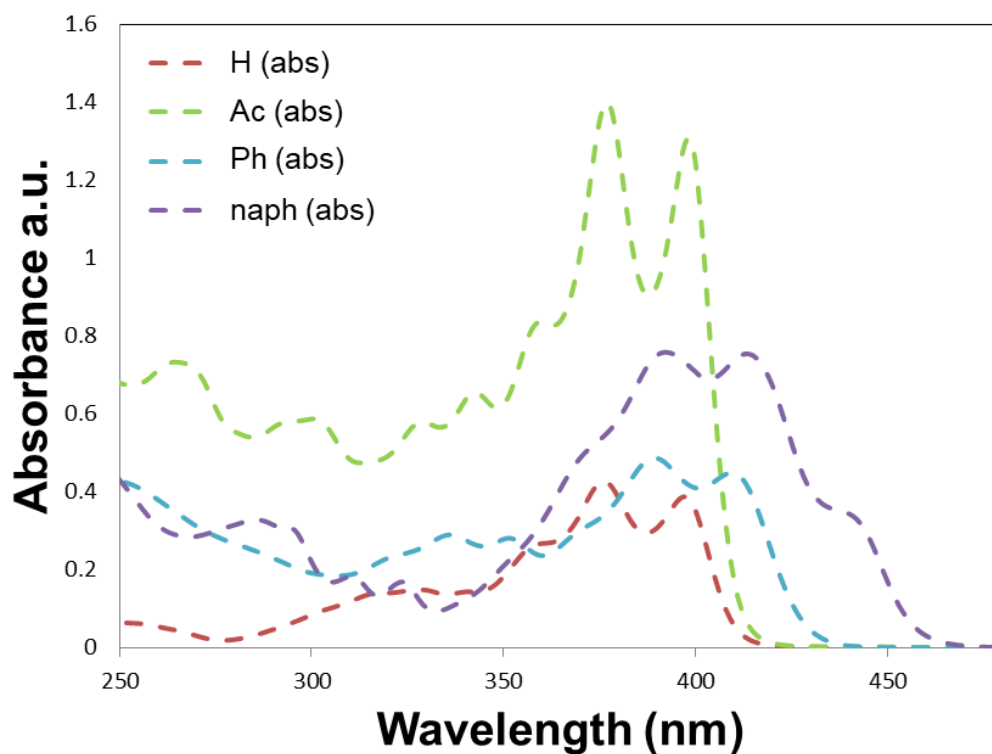
**Figure 5.20.** Fluorescence spectra of **10a** (red line), **10e** (light blue line), **8** (green line), and **10b** (purple line) in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C.



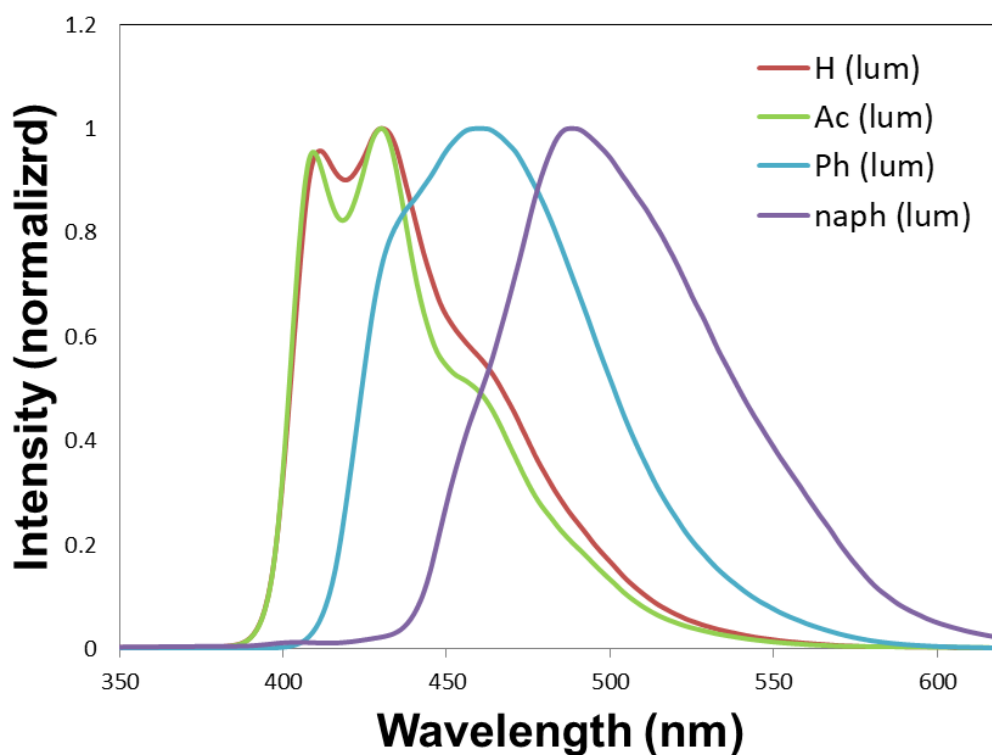
**Figure 5.21.** UV/Vis spectra of **10g** (red line), **8** (green line), and **10c** (purple line) in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C.



**Figure 5.22.** Fluorescence spectra of **10g** (red line), **8** (green line), and **10c** (purple line) in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C.



**Figure 5.23.** UV/Vis spectra of **10a** (red line), **10d** (light blue line), **10f** (green line), and **10h** (purple line) in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C.



**Figure 5.24.** Fluorescence spectra of **10a** (red line), **10d** (light blue line), **10f** (green line), and **10h** (purple line) in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C.

#### 第四節 固体状態におけるアキラルなベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロール誘導体の光学特性

ベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロールの固体状態における蛍光スペクトル、蛍光量子収率を測定し、置換基が蛍光特性に与える影響を精査した(Table 5.3., Figure 5.25-27, 29-34.)。

はじめに粉末状態における蛍光スペクトルの溶液状態との比較を行ったところ、いずれの化合物も溶液状態に比べて長波長シフトしていることが明らかになった。無置換の **10a** では 60 nm 程度長波長シフトし、ブロードな波形が得られた(Figure 5.25.)。メトキシ基を有する **10b** では極大蛍光波長が 2 つ観測された(Figure 5.26.)。メチル基を有する **8** では溶液状態と同様のブロードな波形を示し、80 nm 長波長シフトした(Figure 5.27.)。*t*-ブチル基を有する **10c** では 80 nm 程度長波長シフトし、溶液状態よりもブロードな波形を示した(Figure 5.29.)。フェニル基を有する **10d** はシフト値が最も小さく 30 nm 程度であり、ブロードな波形を示した(Figure 5.30.)。トリフルオロメチル基を有する **10e** では 551 nm に極大蛍光波長を示し 100 nm 以上長波長シフトしたが、複数のピークが重なったような波形が観測された(Figure 5.31.)。アセチル基を有する **10f** では 40 nm 程度長波長シフトしブロードな波形が観測された(Figure 5.32.)。メタ位にメチル基を有する **10g** では 90 nm 程度長波長シフトし、ブロードな波形が観測された(Figure 5.33.)。ナフトール骨格を有する **10i** では 90 nm 程度長波長シフトしブロードな波形となった(Figure 5.34.)。

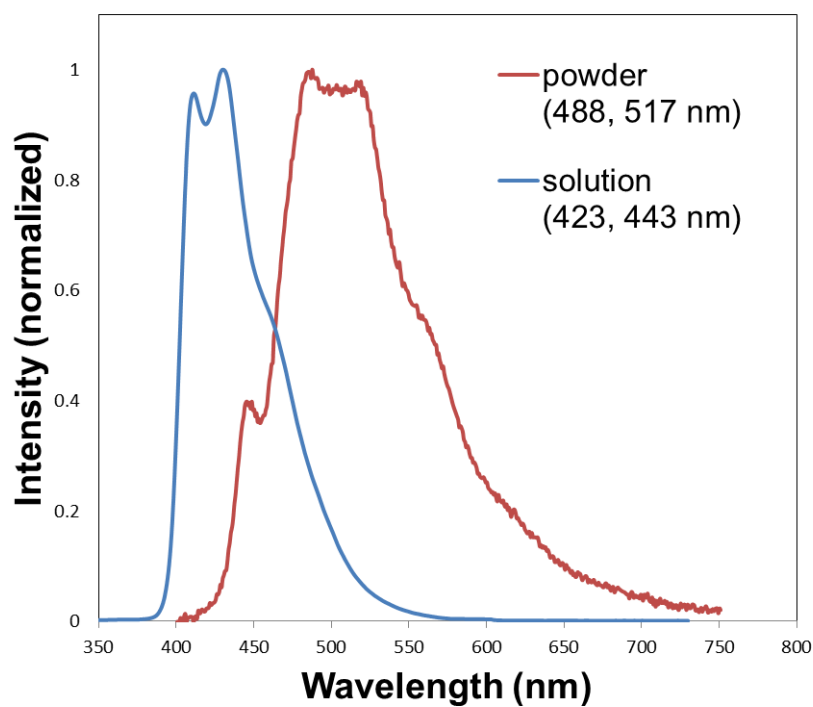
蛍光量子収率を測定したところ(Table 5.3.)、溶液状態においても量子収率が低い、電子求引性基を有する **10e**、**10f**、ナフトール骨格を有する **10h** では大きく低下した。また、溶液状態において高い値を示した無置換の **10a**、フェニル基を有する **10d**、メタ位に置換基を有する **10g** では大きく低下した。一方、嵩高い *t*-ブチル基を有する **10c** では固体状態としては比較的高い 37% を示した。また、メトキシ基を有する **10b** では、溶液状態においては無置換の **10a** よりも低い 69% であったが、粉末状態では 20% 程度の低下にとどまり 46% となった。パラ位にメチル基を有する **8** は粉末状態において最も高い 53% を示した。

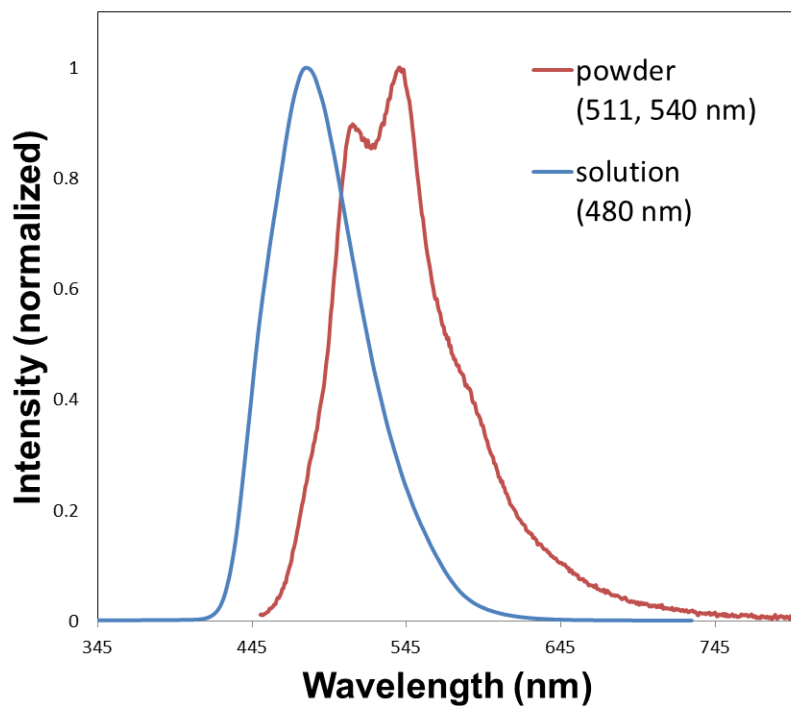
粉末状態において最も高い蛍光量子収率を示した **8** において、ヘキサン溶液からの再結晶により得られた結晶、および PMMA のジクロロメタン溶媒に **8** を分散させて作成したフィルム状態での光学特性についても測定を行った(Figure 5.27.)。結晶状態での蛍光スペクトルは粉末同様に長波長シフトし、粉末状態と同様の極大蛍光波長を示したが、よりシャープな波形を示した。一方フィルム状態では波長はシフトせず、溶液状態と同様の極大蛍光波長を示し、よりシャープな波形を示した。蛍光量子収率はともに溶液状態よりも向上し、結晶状態では 90%、フィルム状態では最も高い 95% を示した。化合物 **8** の溶液、フィルム、粉末、結晶状態における蛍光の様子を示す(Figure 5.28.)。

以上の結果から、粉末状態ではいずれの化合物においても蛍光波長が長波長シフトし、蛍光量子収率はいずれも溶液状態よりも低下したが、置換基の違いにより低下率に差が生じることが明らかとなった。固体状態では分子同士が近接することから、分子間での相互作用が置換基の違いに大きく依存していると考えられる。また、化合物 **8** において、PMMA により分子が分散しているフィルム状態では、溶液状態と同様な極大蛍光波長を有するシャープな波形を示し、結晶状態では、粉末状態と同様の極大蛍光波長を有するシャープな波形を示したことから、分子間での相互作用が蛍光波長のシフトに関与していると考えられる。また、フィルム状態、結晶状態ともに、溶液状態よりも蛍光量子収率が向上することも明らかとなった。

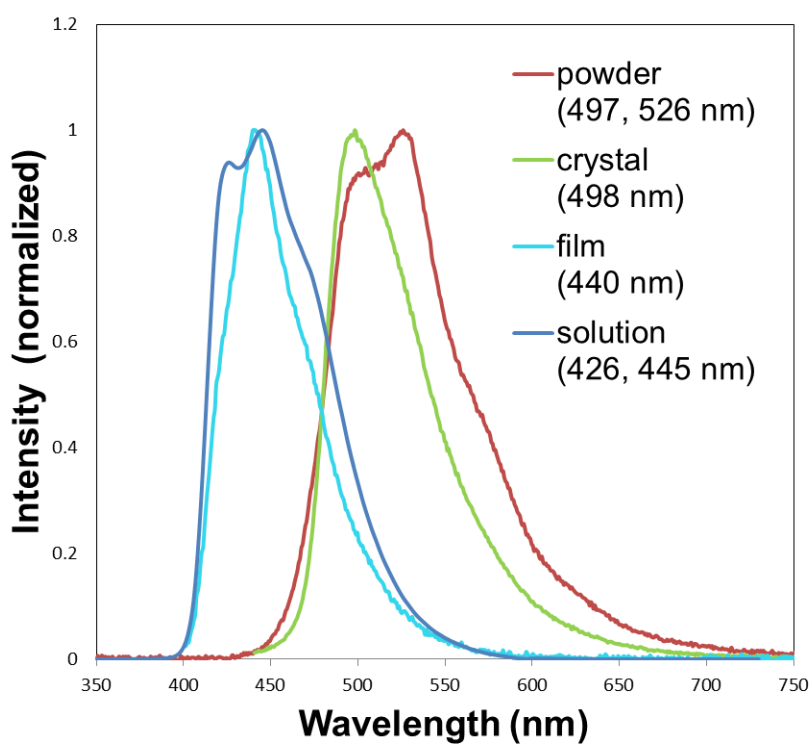
**Table 5.3.** Photophysical properties of alkynylmethylidene-benzoxasiloles and those derivatives<sup>a</sup>.

| compound   | state   | fluorescence                                       | $\phi_F$                  |
|------------|---------|--|---------------------------|
|            |         | $\lambda_{\max}$ / nm<br>(excited wavelength / nm) | (excited wavelength / nm) |
| <b>10a</b> | powder  | 488, 517 (300)                                     | 0.274 (420)               |
| <b>10b</b> | powder  | 511, 540 (340)                                     | 0.463 (360)               |
| <b>8</b>   | powder  | 526 (301)  | 0.517 (430)               |
| <b>10c</b> | powder  | 523, 520 (300)                                     | 0.367 (340)               |
| <b>10d</b> | powder  | 492 (340)  | 0.115 (330)               |
| <b>10e</b> | powder  | 551 (300)  | 0.113 (300)               |
| <b>10f</b> | powder  | 470 (300)  | 0.239 (400)               |
| <b>10g</b> | powder  | 508, 526 (300)                                     | 0.190 (310)               |
| <b>10h</b> | powder  | 575 (340)  | 0.072 (320)               |
| <b>8</b>   | crystal | 498 (300)  | 0.904 (450)               |
| <b>8</b>   | film    | 440 (300)  | 0.947 (450)               |

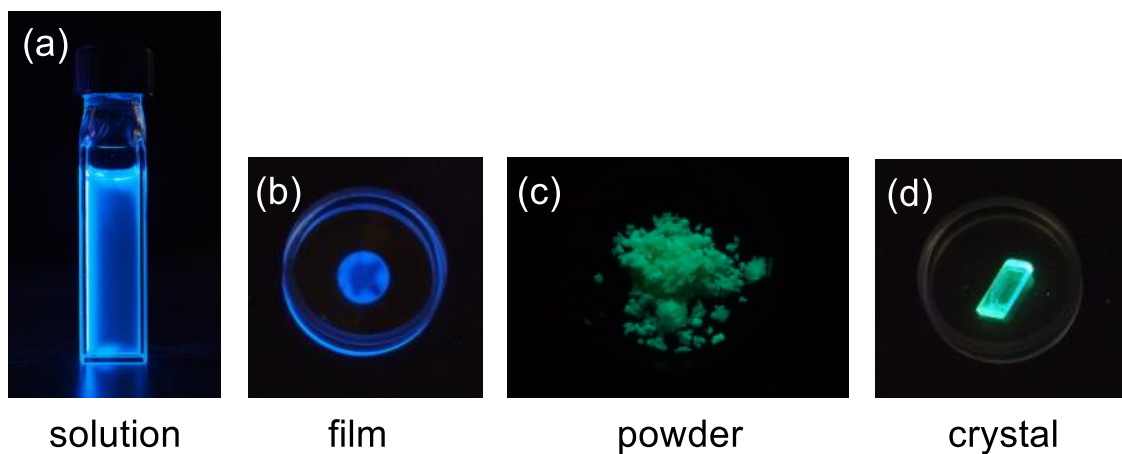
<sup>a</sup>Measured at 25 °C.**Figure 5.25.** Fluorescence spectra of **10a** in powder state (red line) and in solution state in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C (blue line).



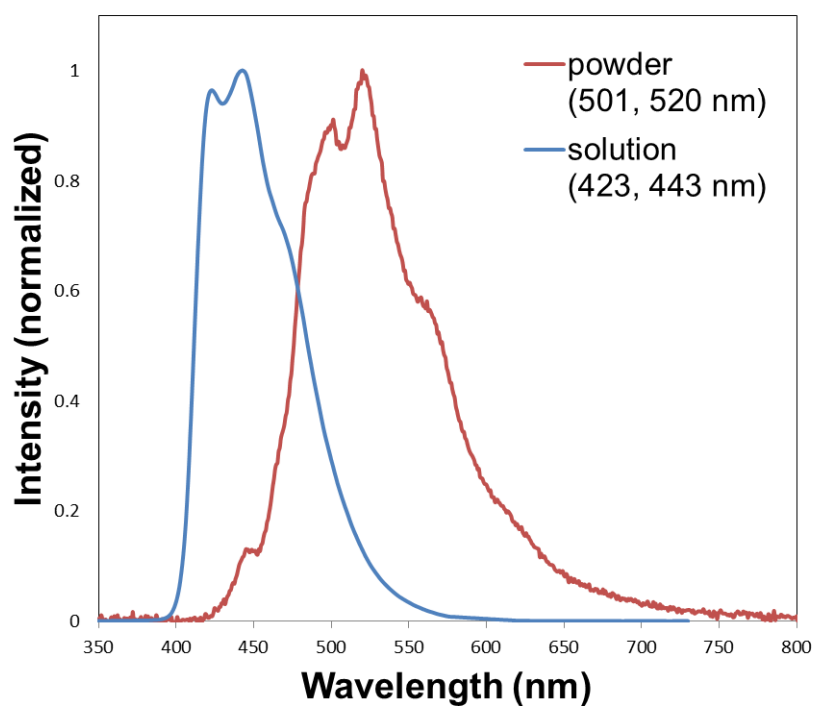
**Figure 5.26.** Fluorescence spectra of **10b** in powder state (red line) and in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at  $25^\circ\text{C}$  (blue line).



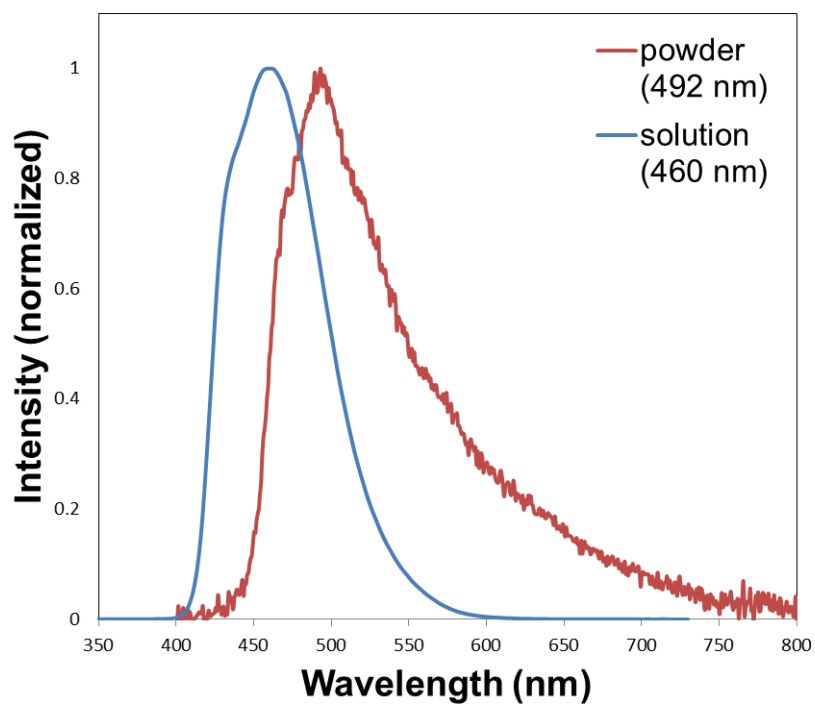
**Figure 5.27.** Fluorescence spectra of **8** in powder state (red line), Crystal state (green line), PMMA film state (light blue line) and solution state in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at  $25^\circ\text{C}$  (blue line).



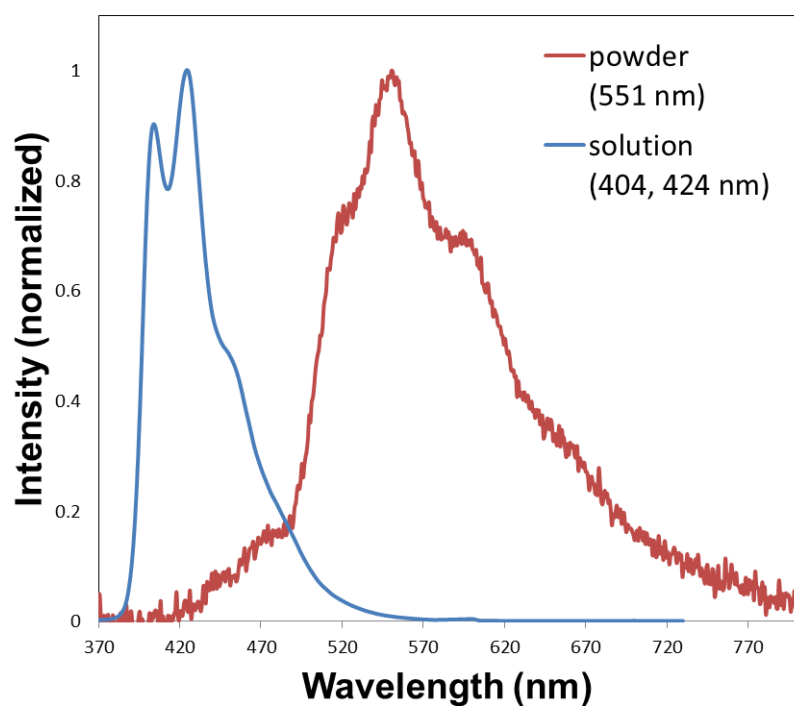
**Figure 5.28.** Photographs showing the fluorescence in the  $\text{CHCl}_3$  solution (a), film (PMMA) (b), powders (c), and crystal (d) of **8** with irradiation at 365 nm.



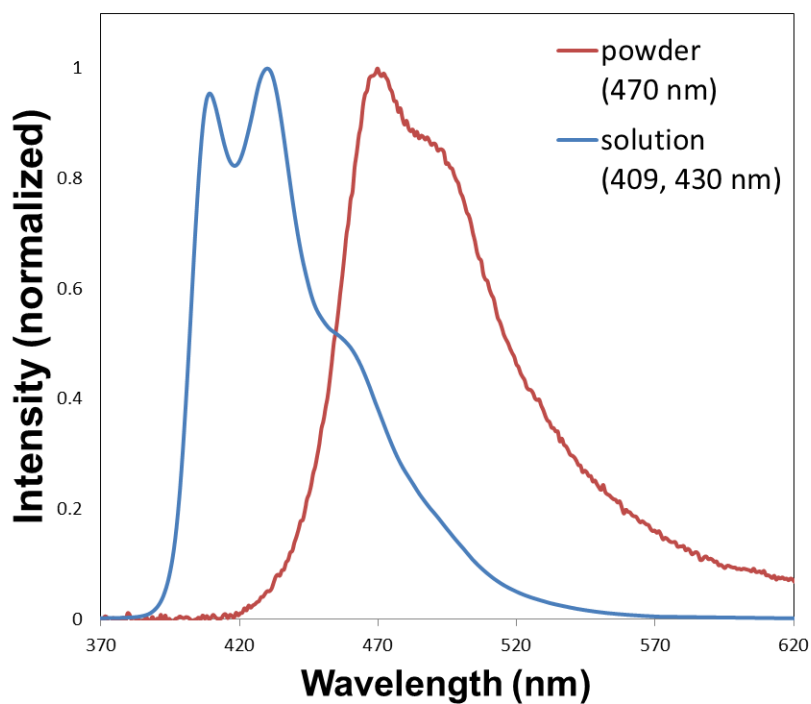
**Figure 5.29.** Fluorescence spectra of **10c** in powder state (red line) and in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C (blue line).



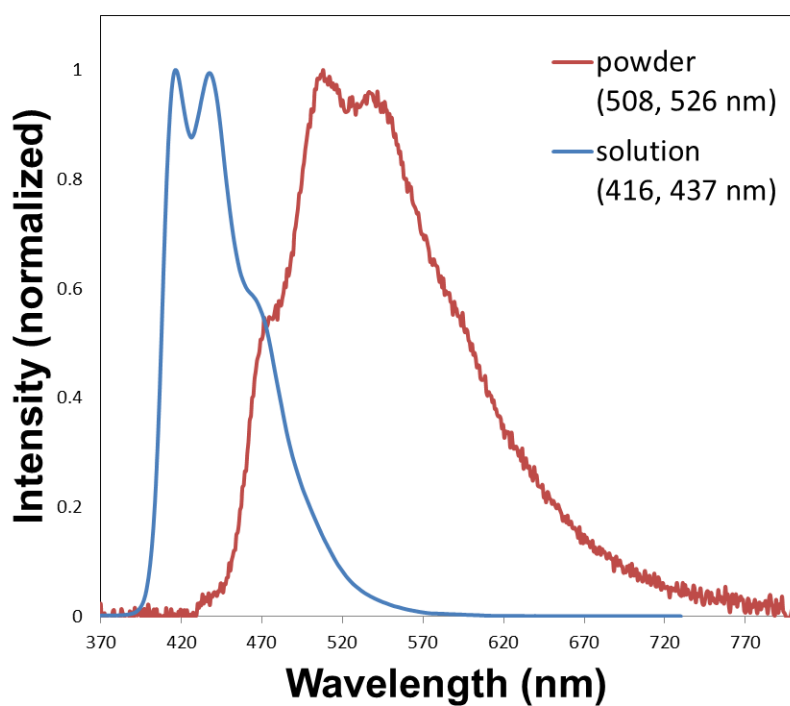
**Figure 5.30.** Fluorescence spectra of **10d** in powder state (red line) and in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C (blue line).



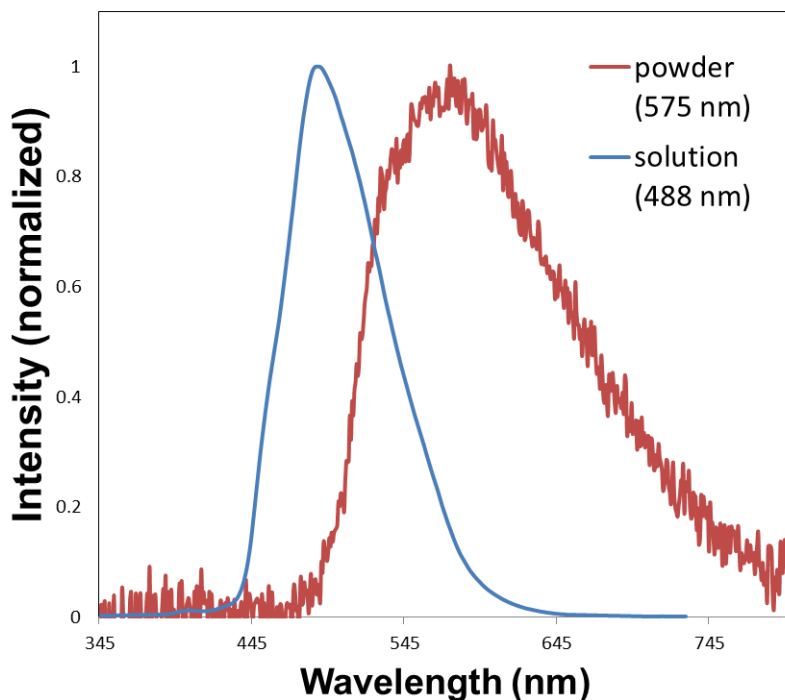
**Figure 5.31.** Fluorescence spectra of **10e** in powder state (red line) and in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C (blue line).



**Figure 5.32.** Fluorescence spectra of **10f** in powder state (red line) and in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C (blue line).



**Figure 5.33.** Fluorescence spectra of **10g** in powder state (red line) and in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C (blue line).

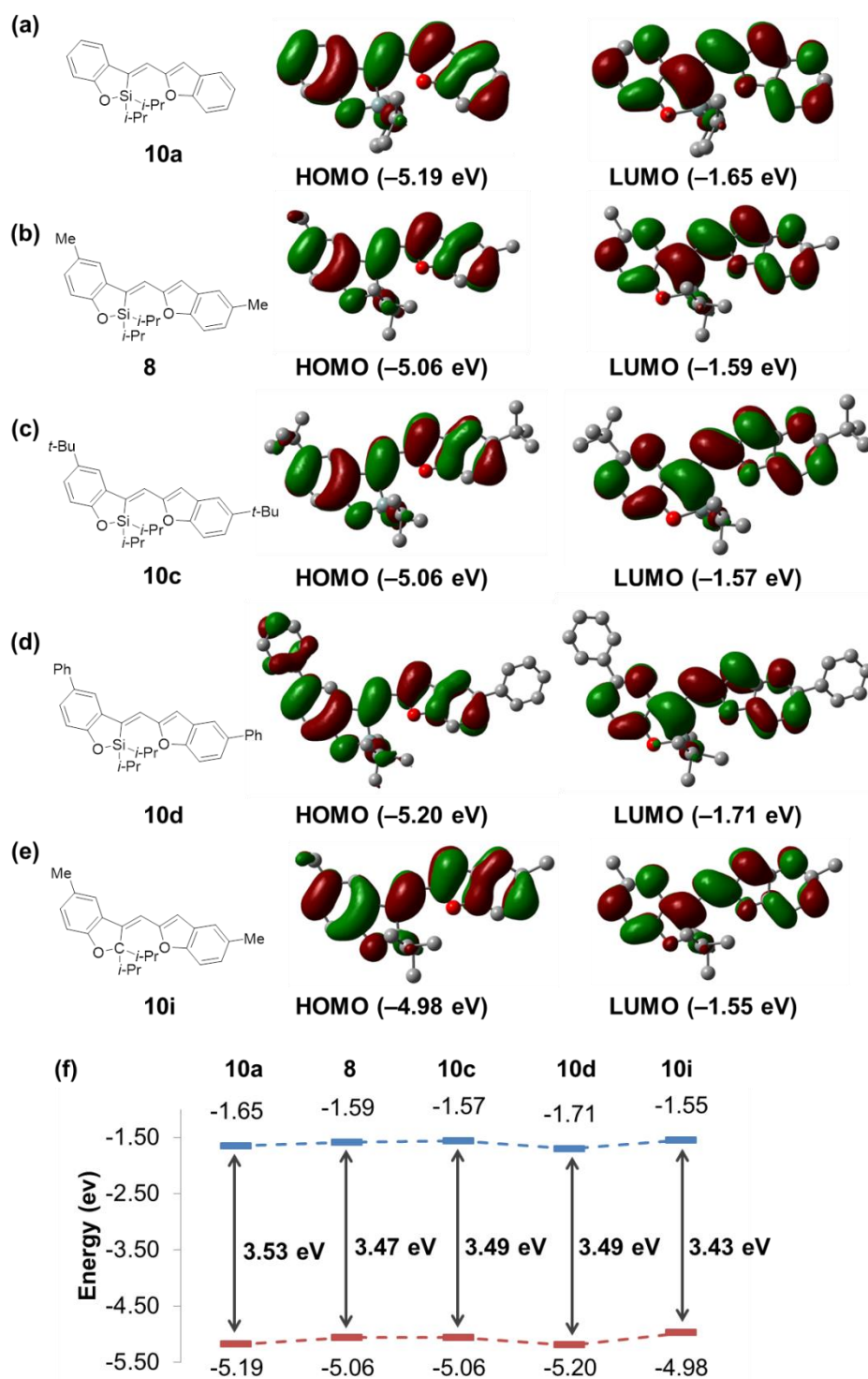


**Figure 5.34.** Fluorescence spectra of **10h** in powder state (red line) and in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at  $25^\circ\text{C}$  (blue line).

置換基の違いにより、固体状態での蛍光特性に顕著な差が現れたことから、筆者は DFT 計算および単結晶 X 線構造解析により、蛍光の発現機構についてさらに精査した。

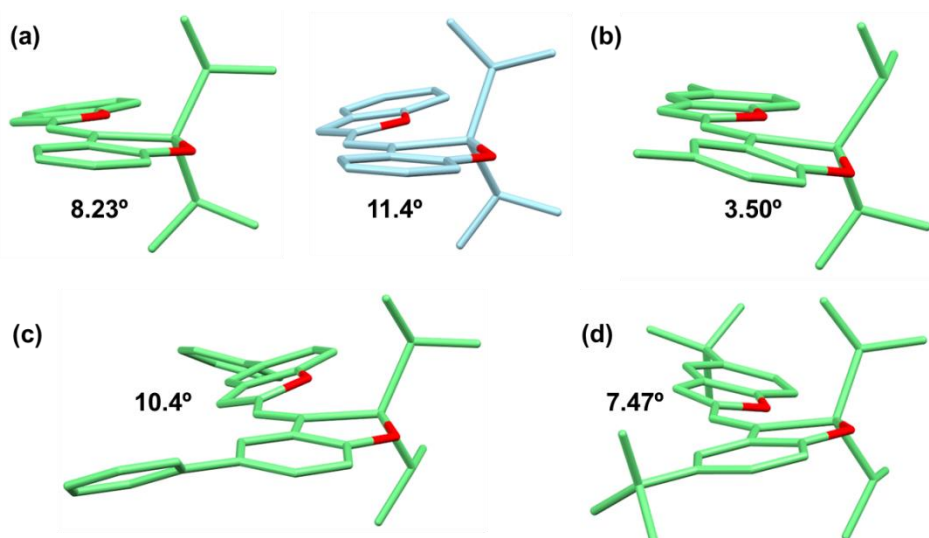
はじめに溶液状態において高い蛍光量子収率を示した **10a**、**8**、**10c**、および **10d** の電子状態を考察するため、構造データをもとに基底関数/汎関数を B3LYP/6-31G(d)とし、計算には Gaussian 09 を用いて結晶構造中におけるエネルギーを求めた。計算結果を以下に示す(Figure 5.35a-f.)。化合物 **10a**、**8**、および **10c** では、HOMO および LUMO 両方の軌道が非局在化し、置換基を除く分子全体に広がっているのに対し(Figure 5.33a-c.)、**10d** では、HOMO の軌道は芳香環上のパラ位のベンゼン環に広がるが、LUMO の軌道は *p* 位のベンゼン環上には広がらないことが明らかとなった(Figure 5.23d.)。化合物 **10a**、**8** および **10c**、**10d** のエネルギーダイアグラムでは、HOMO、LUMO とともに **10c** が最も高い値を示し、HOMO-LUMO エネルギーギャップは **10c** が最も小さい値を示した(Figure 5.23f.)。ケイ素原子による電子的特性の影響を考察するため、**8** のケイ素原子が炭素原子に置換された **10i** についても計算を行った(Figure 5.33e-f.)。HOMO、LUMO とともに **8** と同程度の値を示し、HOMO-LUMO エネルギーギャップに関しても、**8** と **10i** では顕著な差はみられなかった(Figure 5.23f.)。

以上の結果から、固体状態における蛍光特性は、ケイ素の電子的な特性に由来したものではないと考えられる<sup>8)</sup>。



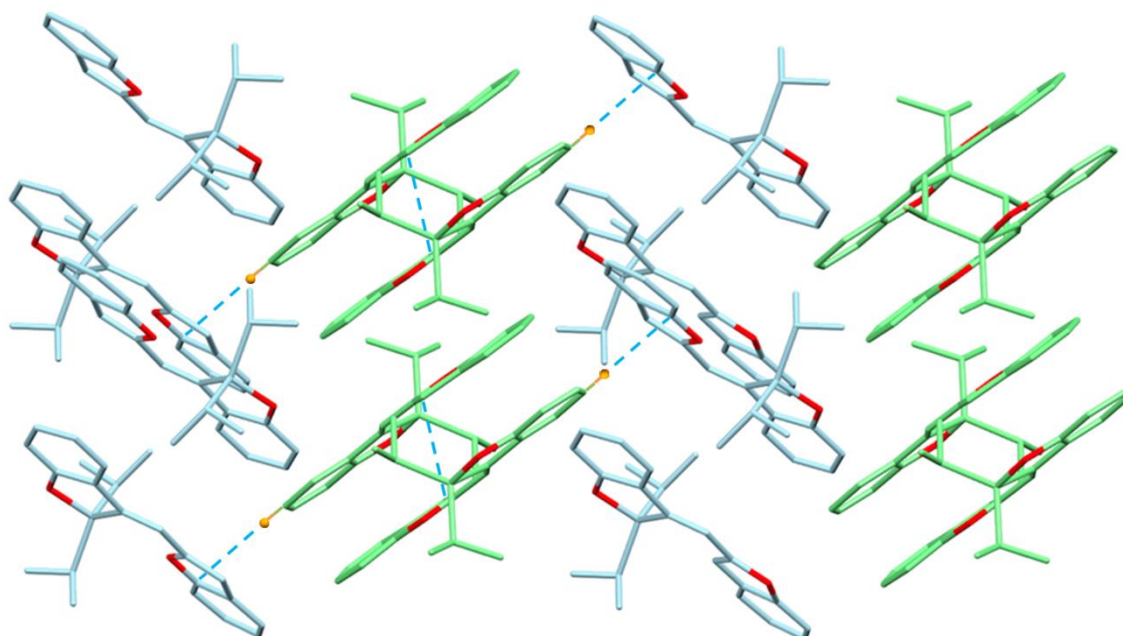
**Figure 5.35.** Pictorial representation of frontier molecular orbitals of **10a** (a), **8** (b), **10c** (c) **10d** (d), and **10i** (d) calculated at the B3LYP/6-31G(d) level of theory. Energy diagram for MOs of **10a**, **8**, **10c**, **10d**, and **10i** are depicted in (e). Two-arrows represent HOMO-LUMO energy gap.

つぎに、固体状態における分子間での相互作用を明らかにするため、**10a**、**8**、**10c**、および **10d** について単結晶 X 線構造解析を行った。二重結合間における二面角は 3.50-11.4° であり、いずれにおいても平面に近い立体配座を有することが明らかとなった(Figure 5.36a-d.)。



**Figure 5.36.** Dihedral angles between two double bonds of (a)**10a**, (b)**8**, (c)**10c** and (d)**10d**.

無置換の化合物 **10a** では、2つのカラム構造を有し、それぞれ異なる分子間相互作用により形成される(blue and green, Figure 5.37.)。緑色のカラムでは、互いにジイソプロピルシリル基の立体反発を避けるように反対方向を向き、フラン部分の C=C 二重結合が原子間距離 3.30 Å で隣接分子の C=C 二重結合と重なるようにカラムを形成する。



**Figure 5.37.** Packing structure of **10a**.

緑色と青色のカラムは CH/ $\pi$ 相互作用により、ベンゾオキサシロールの酸素のパラ位の水素原子と、ベンゾフラン部位が相互作用することで近接し、原子間距離は 2.89 Å となる(Figure 5.38.)。

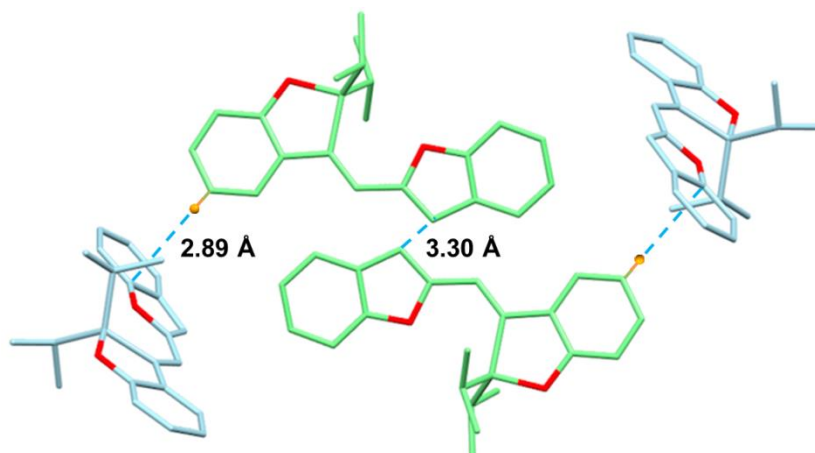


Figure 5.38. Packing structure of 10a.

パラ位にメチル基を有する **8** は、ジイソプロピルシリル基が立体反発を避けるように反対方向を向き、少しずれて $\pi$ スタッキングしたダイマーを形成する(Figure 5.39.)。二分子の最近接原子間距離 A は 3.43 Å であり、ファンデルワールス半径よりも長い $\pi$ - $\pi$ 相互作用が生じる距離である。化合物 **10a** と異なり、ベンゾオキサシロール部分のパラ位の水素原子のメチル基が、カラム間の CH/ $\pi$ 相互作用を抑制することで、原子間距離 A (3.43 Å) で重なったダイマーが、より長い原子間距離 B (3.50 Å) で積み重なったカラムを形成する。また、カラム間でのメチル基の間に相互作用がみられ、原子間距離は 2.16 Å である。

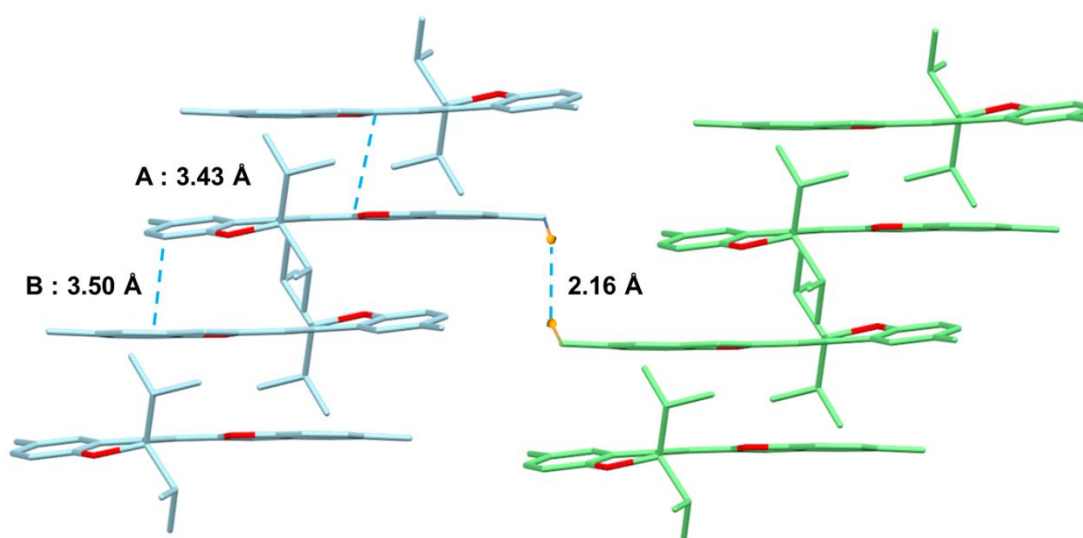
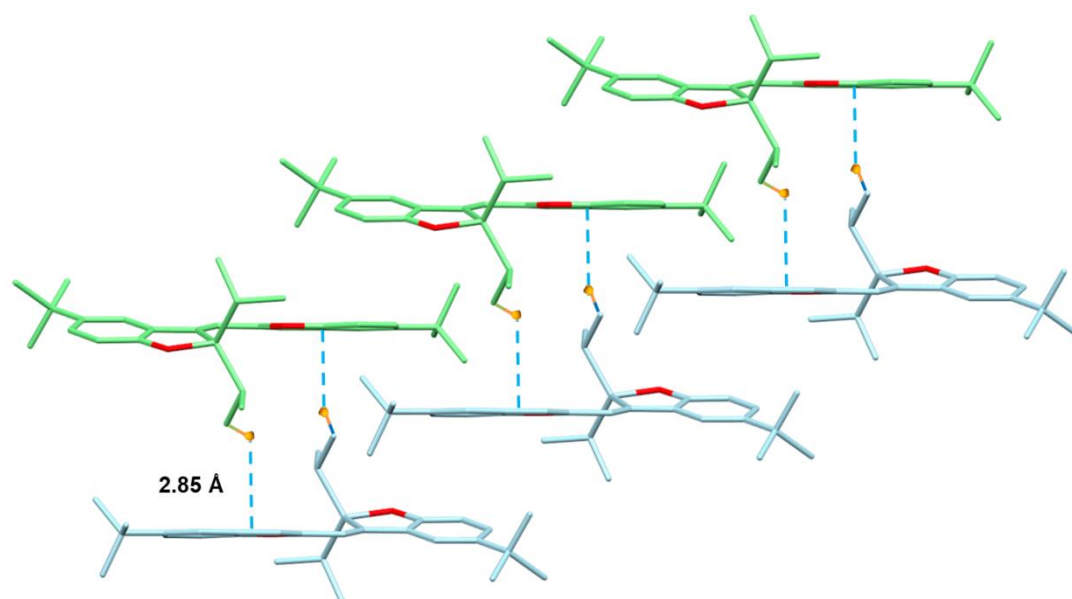


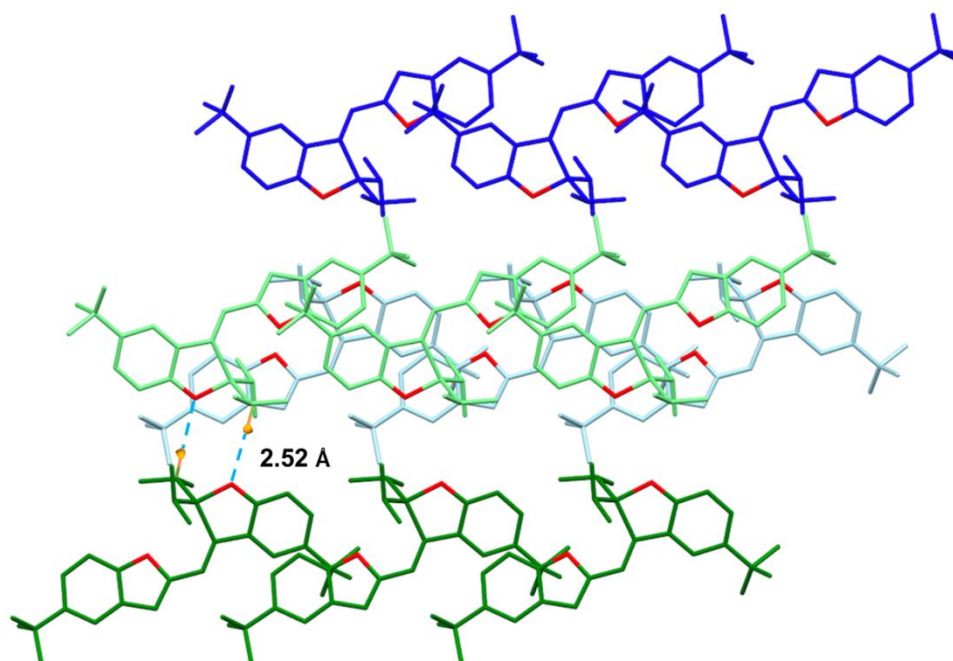
Figure 5.39. Packing structure of 8.

一方 *t*-ブチル基を有する **10d** では、*t*-ブチル基の立体反発により分子間での $\pi$ 共役部分の重なりはみられないが、ジイソプロピルシリル基、および垂直方向に位置する分子のベンゾフラン部位との CH/ $\pi$  相互作用がみられ、原子間距離は 2.85Å である(Figure 5.40.)。



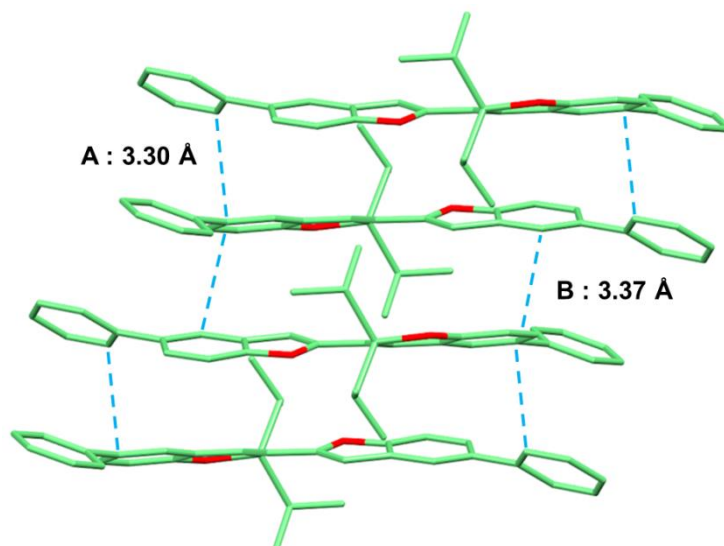
**Figure 5.40.** Packing structure of **10c**.

ジイソプロピルシリル基、および水平方向に位置する分子のベンゾフラン部位との C-H...O 相互作用がみられ、原子間距離は 2.52Å である(Figure 5.41.)。



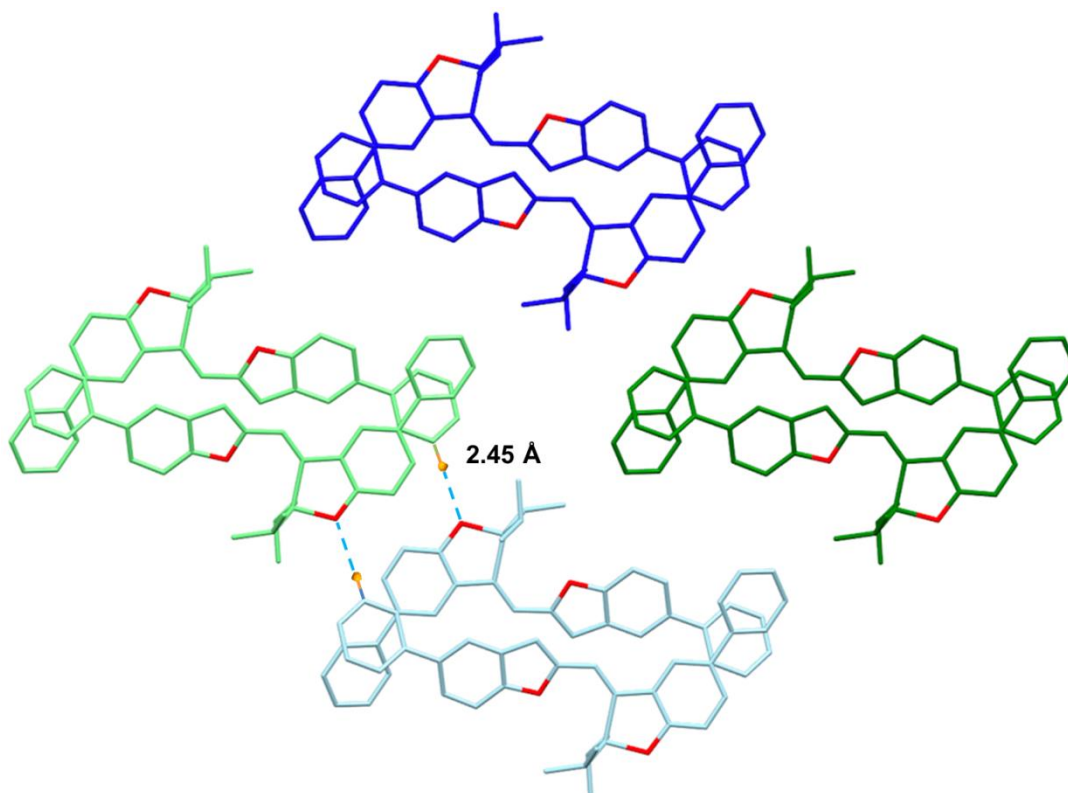
**Figure 5.41.** Packing structure of **10c**.

パラ位にフェニル基を有する **10d** では、ジイソプロピルシリル基が立体反発をさけるようにして反対方向を向き、少しずれて $\pi$ スタッキングしたカラム構造を形成する(Figure 5.42.)。フェニル基とベンゾオキサシロール部位で $\pi$ - $\pi$ スタッキング相互作用が生じ、原子間距離は 3.30 Å である。また、フェニル基とベンゾフラン部位においても $\pi$ - $\pi$ スタッキング相互作用が生じ原子間距離は 3.37 Å である。



**Figure 5.42.** Packing structure of **10d**.

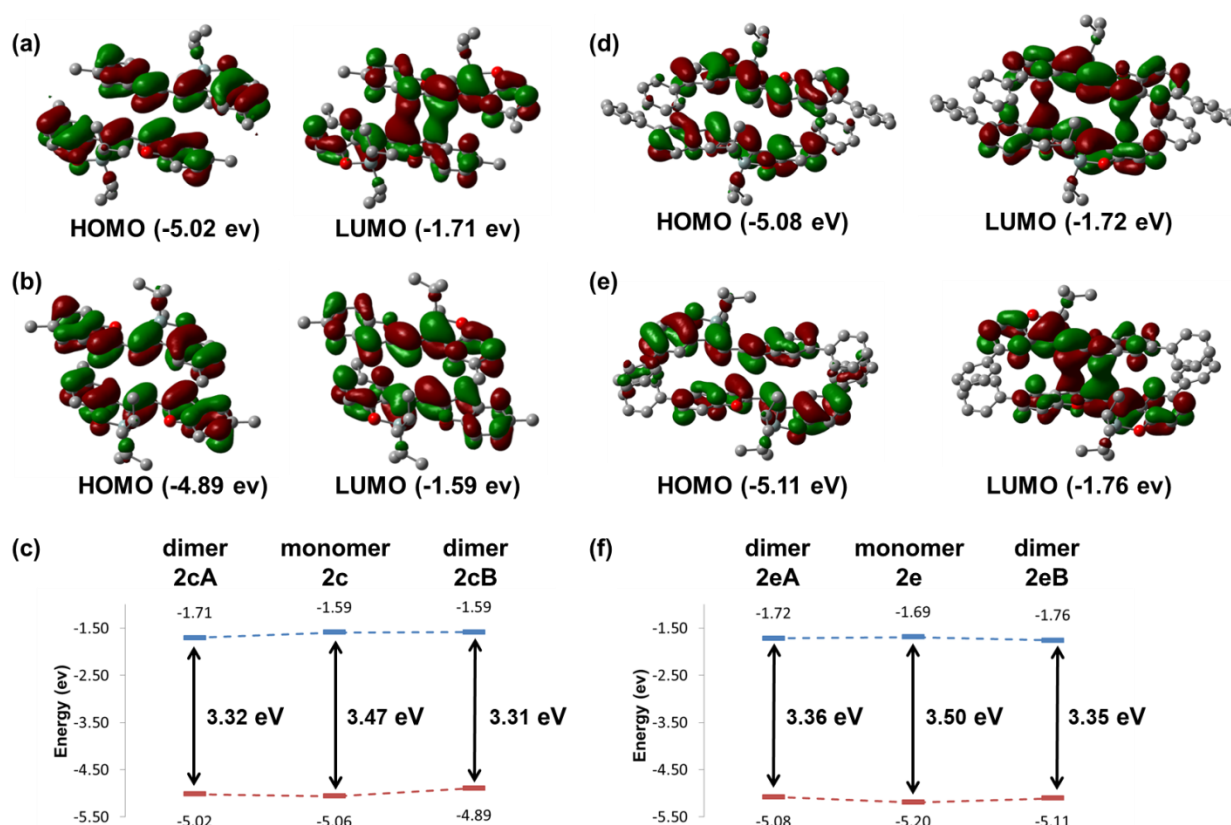
カラム間においても、ベンゾフランのフェニル基とベンゾキサシロール部位での C-H...O 相互作用が生じており、原子間距離は 2.45 Å である(Figure 5.43.)。



**Figure 5.43.** Packing structure of **10d**.

以上より、無置換の **10a** では、密なパッキングによる濃度消光により蛍光量子収率が低下し、高い *t*-ブチル基を有する **10c** では分子間同士が十分に離れているため、濃度消光が抑制され中程度の蛍光量子収率を示したと考えられる。フェニル基を有する **10d** においても、**10a** と同様に密なパッキングにより濃度消光が生じたと考えられるが、**10d** と同様のカラム状に積層した結晶構造を有する **8** では高い蛍光量子収率を示したことから、DFT 計算を用いて結晶中における電子状態の違いを考察した。

化合物 **8** および **10d** はカラム構造の中から2種類のダイマーを抽出することができる (Figure 5.39, 42.)。これらのダイマーを、それぞれ **8** から抽出された **8A** (面間距離 A = 3.43 Å) および **8B** (面間距離 B = 3.50 Å)、**10d** から抽出された **10dA** (面間距離 A = 3.30 Å) および **10dB** (面間距離 B = 3.37 Å) とする。上記ダイマーの電子構造を、構造データをもとに、基底関数汎関数を B3LYP/6-31G(d) とし、計算には Gaussian 09 を用いて結晶構造中におけるダイマーのエネルギーを求めた。計算結果を以下に示す (Figure 5.44a-f.)。ダイマー **8A** および **8B** では、ダイマー **8A** において LUMO の軌道が大きく重なるのに対し、ダイマー **8B** では軌道の重なりはみられないことが明らかとなった (Figure 5.44a, b.)。一方、**10dA** および **10dB** では、いずれにおいても LUMO の軌道が大きく重なっていることが明らかとなった (Figure 5.44d, e.)。また、いずれにおいても HOMO-LUMO エネルギーギャップはモノマーよりも小さいことが明らかとなった (Figure 5.45c, f.)。



**Figure 5.44.** Pictorial representation of frontier molecular orbitals of dimer **8A** (a), dimer **8B** (b), dimer **10dA** (c), and dimer **10dB** (d) calculated at the B3LYP/6-31G(d) level of theory. Energy diagram for MOs of monomer **8** and dimer **8A** and **8B** are depicted in (c), monomer **10d** and dimer **10dA** and **10dB** are depicted in (f), Two-arrows represent HOMO-LUMO energy gap.

以上、X線結晶解析および理論計算の結果から、フェニル基を有する **10d** では、**10a** 同様に面間距離 A (3.30 Å) および B (3.37 Å) で密集して積み重なった密なパッキング構造を有し、LUMO 軌道の相互作用が大きいことから固体状態において濃度消光が生じたのに対し、メチル基を有する **8** は、溶液およびフィルム状態でモノマー蛍光を示し、結晶状態では $\pi$ スタッキングしたダイマーによる発光を示したと考えられる<sup>9)</sup>。溶液およびフィルム状態では、分子は互いに離れているため、モノマーに由来した蛍光を示す。また、分子が互いに離れていることで濃度消光が抑制され、特にフィルム状態では熱運動が抑制されるため、蛍光量子収率が向上したと考えられる。粉末状態および結晶状態では、LUMO の軌道の相互作用により、3.43 Å の短い面間距離 A でダイマーが形成され、これらのダイマーは 3.50 Å の長い面内距離 B で分離される。DFT 計算の結果から、隣接分子との LUMO の軌道相互作用により、単量体よりも HOMO-LUMO エネルギーギャップが減少し、最低エネルギー遷移の振動子強度が増加したと考えられる。このため、**8** では強い励起子相互作用が生じ、結晶状態の蛍光波長が長波長シフトし、蛍光量子収率が向上したと考えられる。

化合物 **8** の熱重量を測定するため、示唆熱熱重量同時測定装置(TG-DTA)を用いて、ヘリウム雰囲気下、昇温速度  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  で  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  から  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  まで昇温させた。熱分解温度は重量が 5 wt% 減少した温度とした。測定の結果、 $118\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $344\text{ }^{\circ}\text{C}$  で吸熱ピークが観測された。また、熱分解温度は  $256\text{ }^{\circ}\text{C}$  であり高い熱安定性を有することが明らかとなった(Figure 5.45.)<sup>10)</sup>。

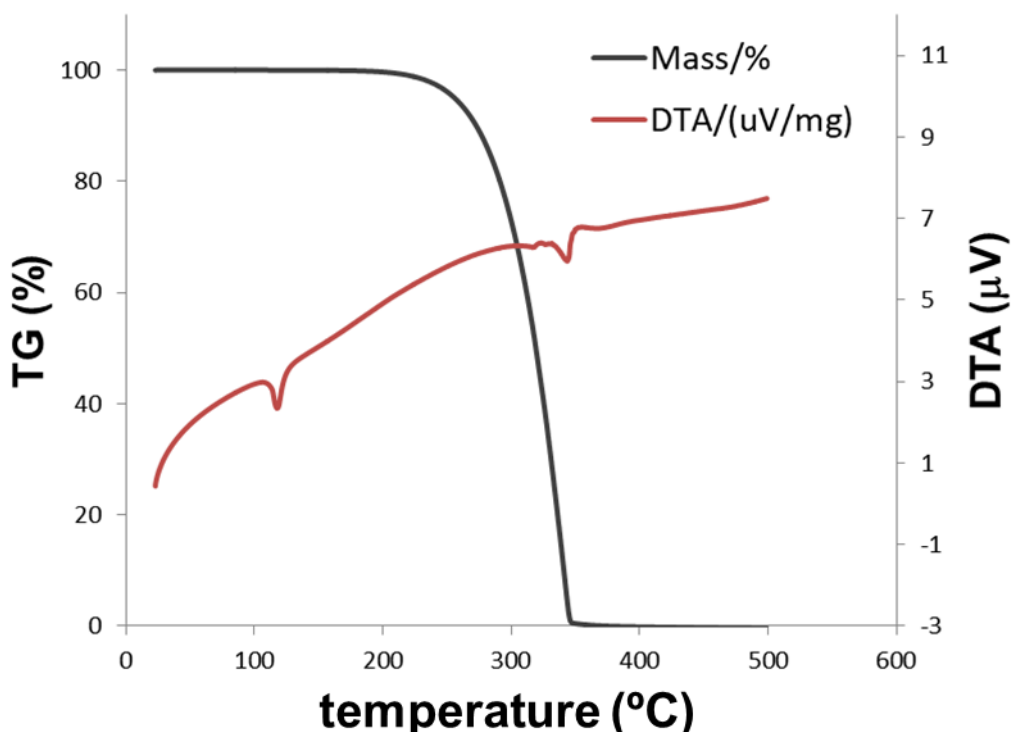


Figure 5.45. TG-DTA curves (heating rate of  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  from 50 to 200  $^{\circ}\text{C}$ ).

## 第五節 キラルなベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロールの光学特性

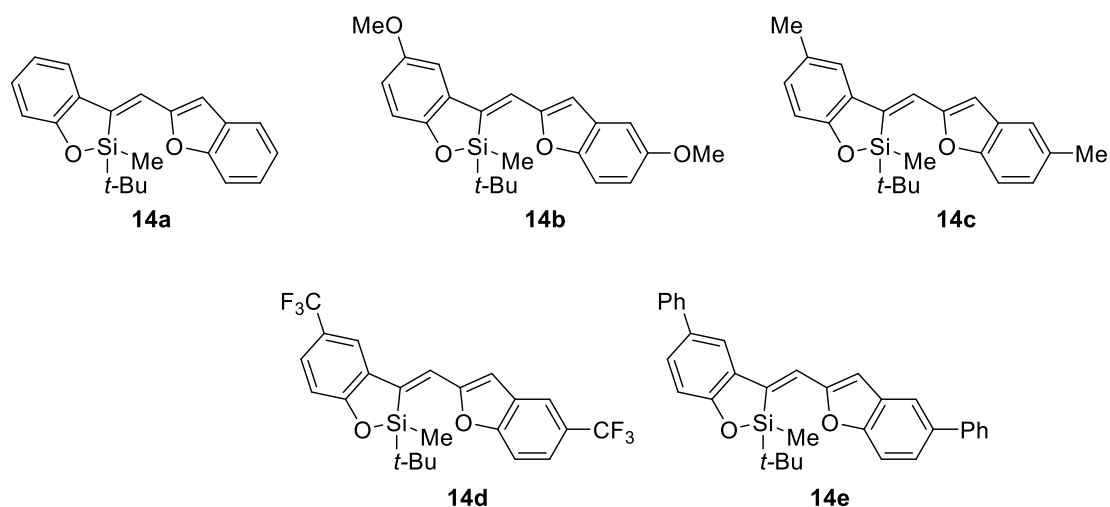
第三章にて合成した、キラルなベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロールの紫外可視吸収スペクトル、蛍光スペクトル、蛍光量子収率をクロロホルム溶液中で測定した。測定結果を以下に示す(Table 5.4., Figure 5.47-50.)。第二章において合成した、ケイ素上にイソプロピル基を有するベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロール誘導体と同様の傾向を示し、吸収スペクトルは電子求引基であるトリフルオロメチル基を有する(-)-**14e** では無置換の(-)-**14a** に比べて、若干短波長シフトし、電子供与性基であるメチル基、メトキシ基を有する(-)-**14c**、(-)-**14b** では長波長側へシフトした。また、共役系の拡張した(-)-**14d** においても長波長側へシフトした。極大蛍光波長に関しても同様の傾向がみられ、(-)-**14d** では短波長側へ、(-)-**14c**、**e** では長波長側へシフトした(Figure 5.47-50.)。

蛍光量子収率を測定したところ、第二章において合成したケイ素上にイソプロピル基を有するものと比較すると、無置換の(-)-**14a** は 16%、メチル基を有する(-)-**14c** は 15%程度低下した。一方、メトキシ基、トリフルオロメチル基、フェニル基を有する(-)-**14b**、**d** および(-)-**14e** では 3-4%程度低下した。なお、ラセミ体(±)-**14c** についても測定を行ったところキラル体と同様の値を示した(Table 5.4., Figure 5.51.)。

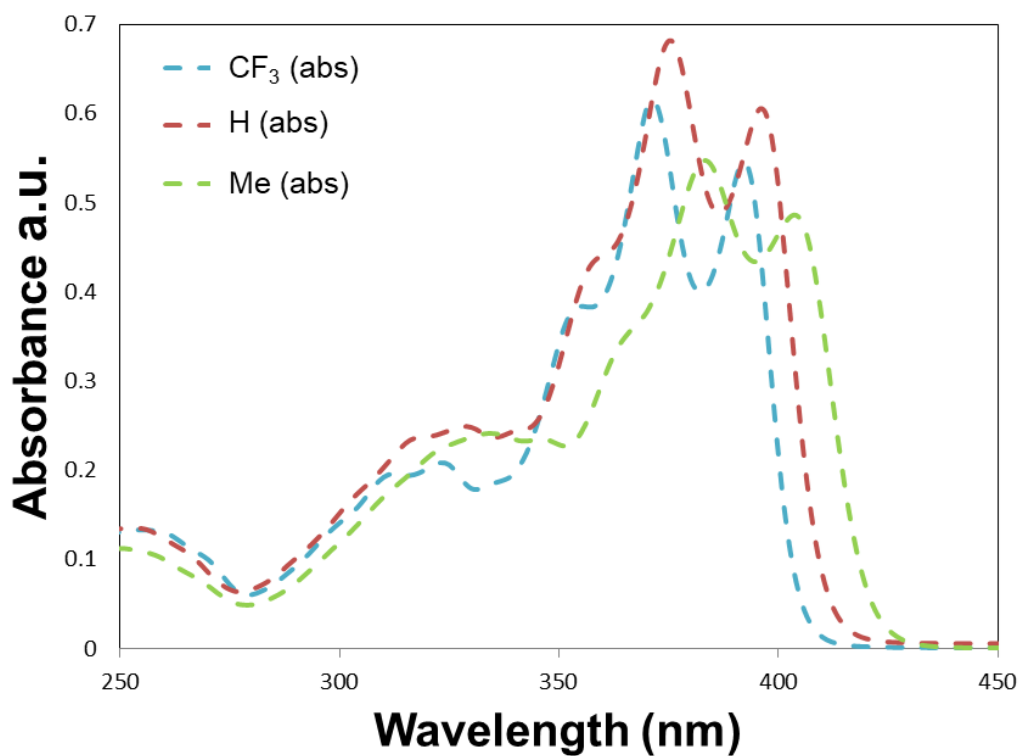
**Table 5.4.** Photophysical properties of benzofuranylmethylidene-benzoxasiloles and those derivatives in solution state<sup>a</sup>.

| compound                 | UV-absorption<br>$\lambda_{\max}$ (nm) | fluorescence<br>$\lambda_{\max}$ / nm<br>(excited wavelength / nm) | $\phi_F$<br>(excited wavelength / nm) | $[\alpha]_D^{25}$ <sup>b</sup> |
|--------------------------|--|--|---------------------------------------|--------------------------------|
| (-)- <b>14a</b> (59% ee) | 375, 396                               | 411, 429 (300)   | 0.586 (300)                           | -299                           |
| (-)- <b>14b</b> (48% ee) | 400                                    | 481 (340)  | 0.659 (400)                           | -224                           |
| (-)- <b>14c</b> (56% ee) | 383, 404                               | 426, 444 (300)   | 0.738 (410)                           | -238                           |
| <b>14d</b>               | 371, 392                               | 401, 424 (300)   | 0.437 (350)                           | -                              |
| (-)- <b>14e</b> (59% ee) | 389, 408                               | 462 (340)  | 0.802 (350)                           | -226                           |
| (±)- <b>14c</b>          | 383, 404                               | 383, 404 (300)   | 0.775 (380)                           | -                              |

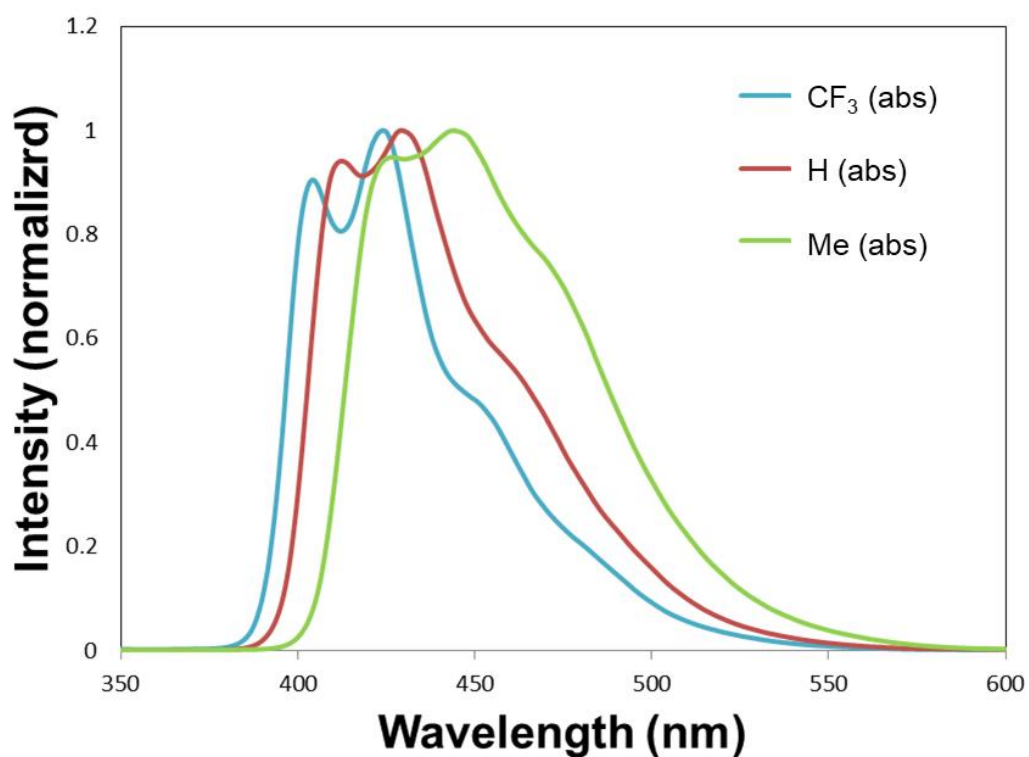
<sup>a</sup>Measured in CHCl<sub>3</sub> at 1.25 × 10<sup>-5</sup> M at 25 °C. <sup>b</sup>Values are calculated as 100% ee



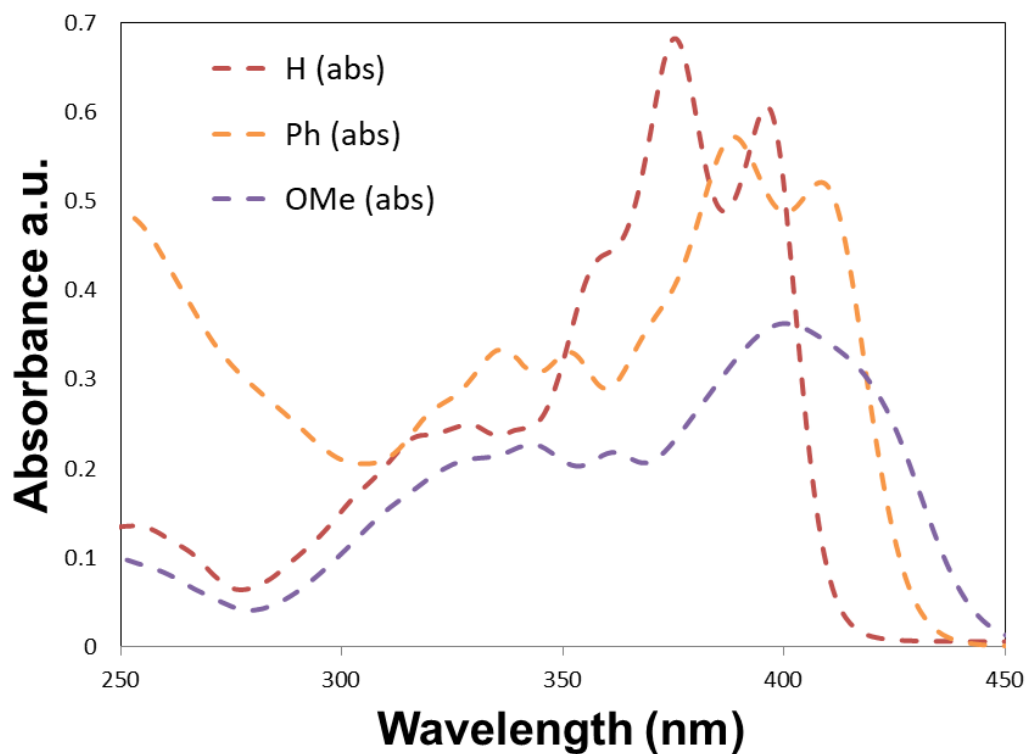
**Figure 5.46.** Structures of chiral benzofuranylmethylidene-benzoxasiloles.



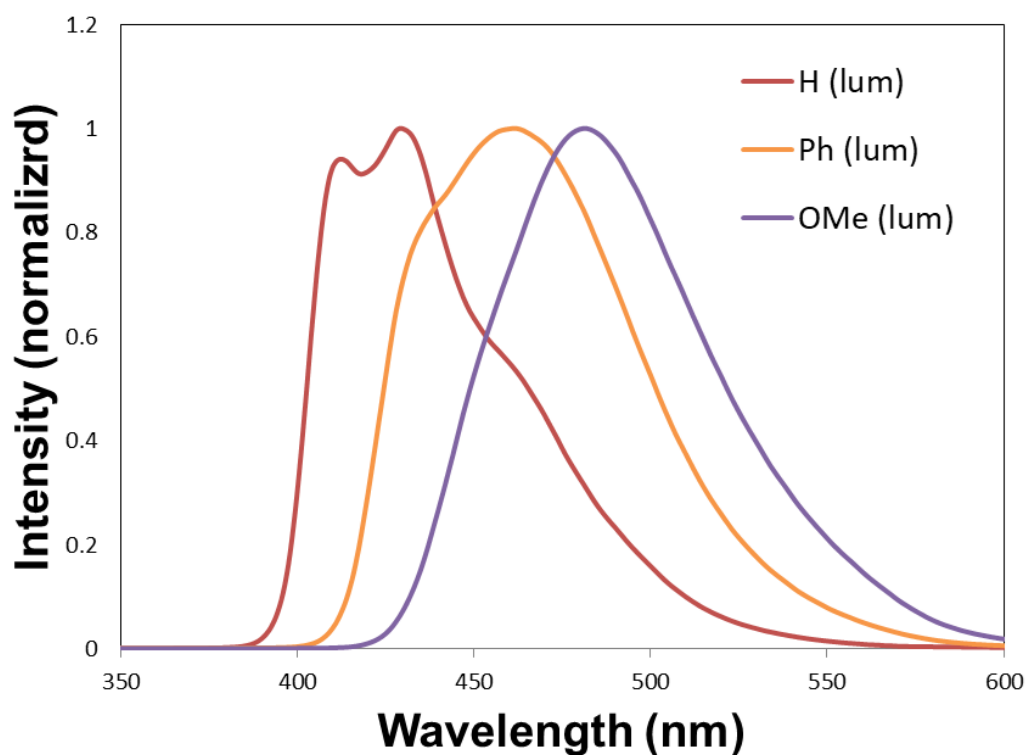
**Figure 5.47.** UV/Vis spectra of (–)-**14a** (red line), (–)-**14b** (light blue line), and (–)-**14c** (green line) in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C.



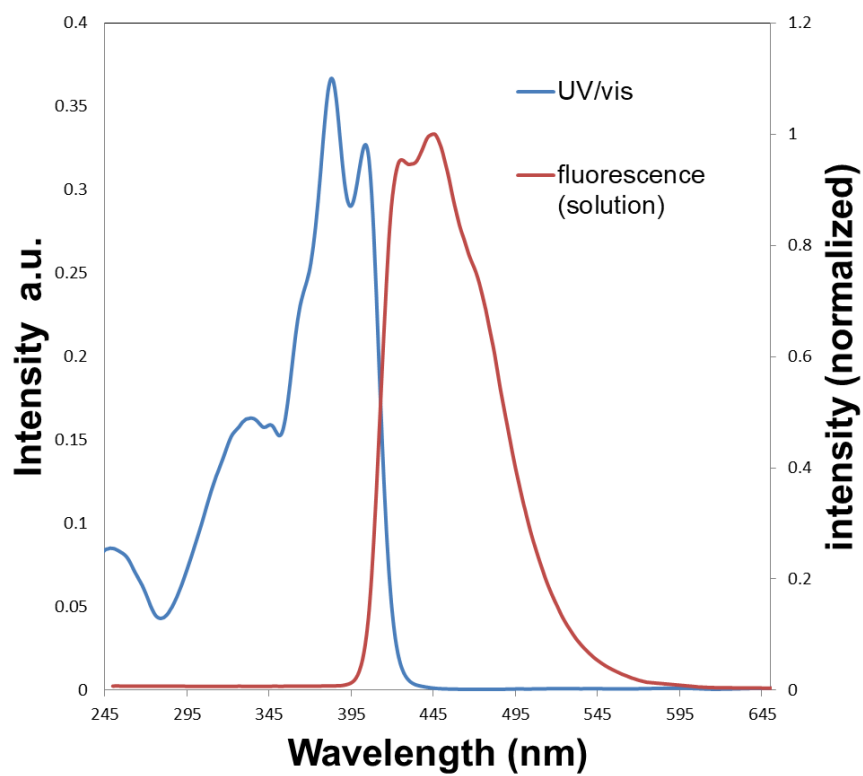
**Figure 5.48.** Fluorescence spectra of (–)-**14a** (red line), (–)-**14b** (light blue line), and (–)-**14c** (green line) in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C.



**Figure 5.49.** UV/Vis spectra of (-)-**14a** (red line), (-)-**14d** (orange line), and (-)-**14e** (purple line) in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C.

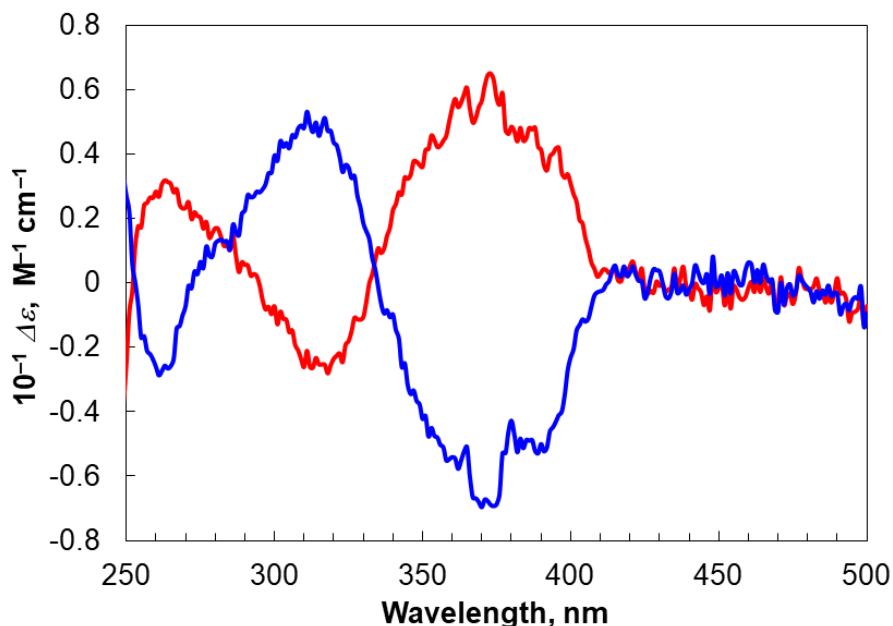


**Figure 5.50.** Fluorescence spectra of (-)-**14a** (red line), (-)-**14d** (orange line), and (-)-**14e** (purple line) in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C.

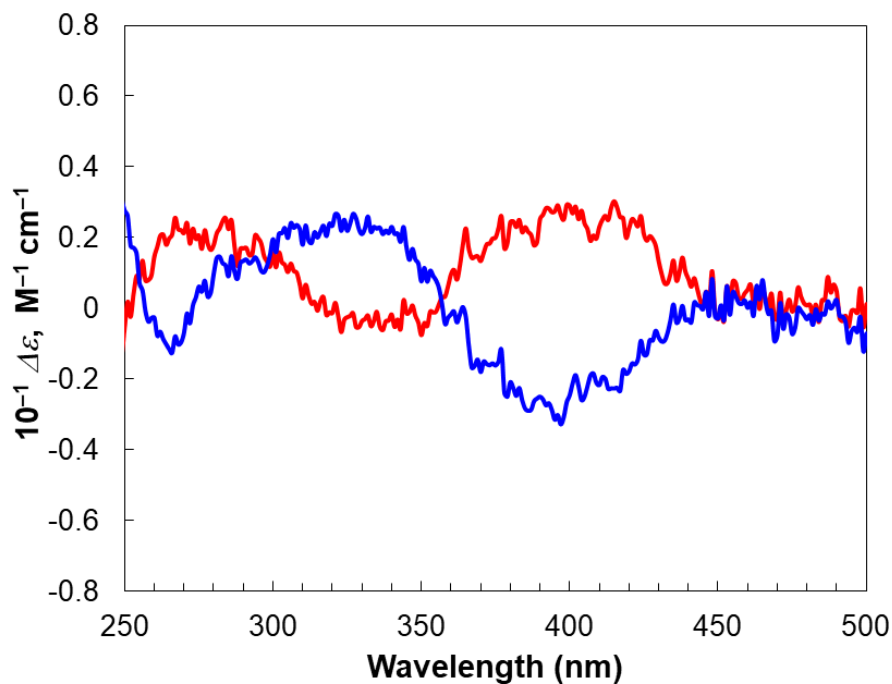


**Figure 5.51.** UV/Vis spectra of (±)-**14c** (blue line) and fluorescence spectra of (±)-**14c** (red line) in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C.

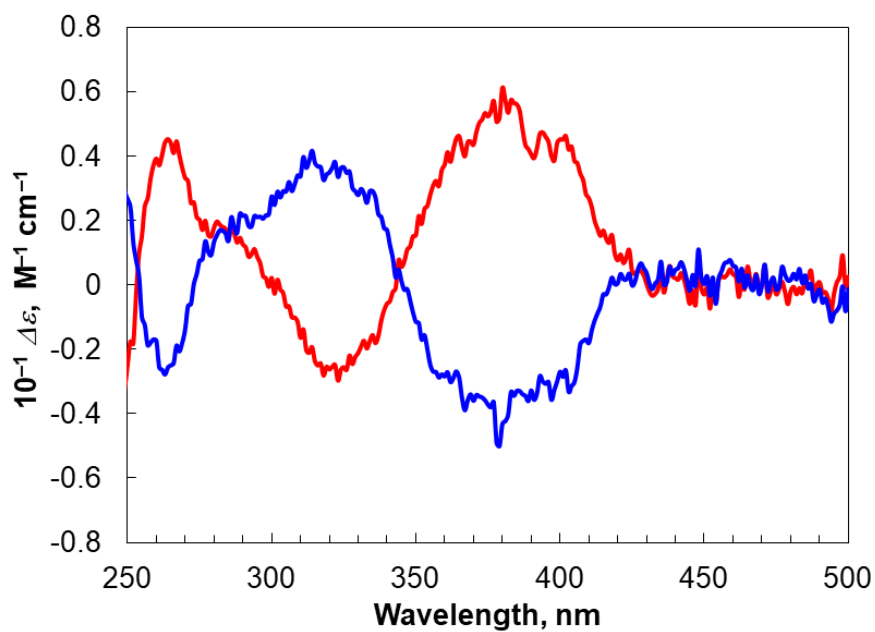
得られたキラルなベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロール **14a-c, d** の紫外・可視円偏光二色性(Electronic Circular Dichroism: ECD)スペクトルを測定した(Figure 5.51-55.)。いずれにおいてもコットン効果がみられ、ケイ素上の不斉に由来した吸収を示したが、 $g_{\text{abs}} < 2.0 \times 10^{-4}$  となり大きな吸収はみられなかった。メチル基を有する **14c** の円偏光発光(Circularly Polarized Luminescence : CPL)を測定したが、検出限界に近い値であった。



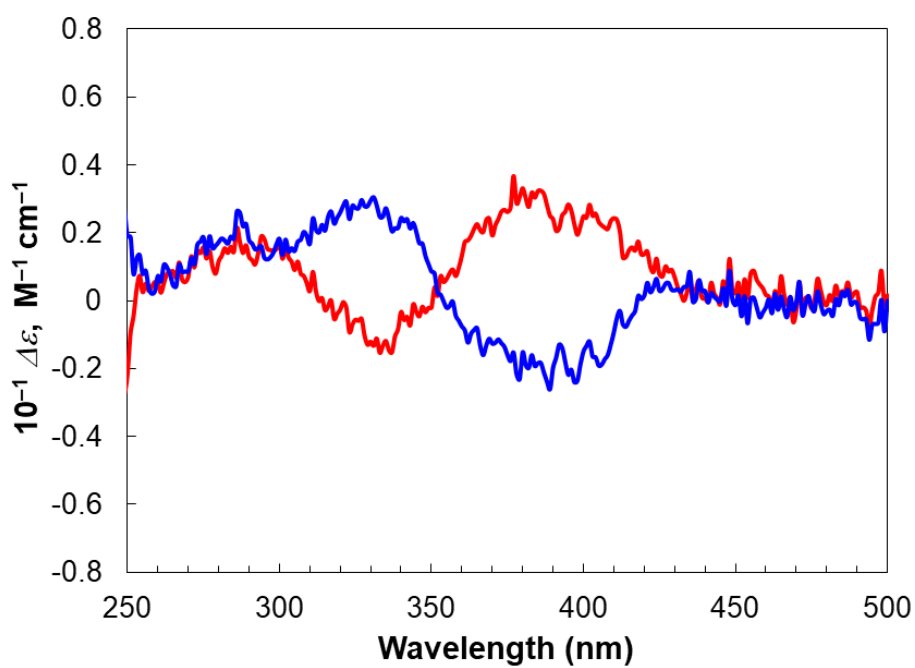
**Figure 5.52.** ECD spectra of (+)-**14a** (56% ee, red line) and (-)-**14a** (59% ee, blue line) in  $\text{CHCl}_3$  ( $1.25 \times 10^{-5}$  M)



**Figure 5.53.** ECD spectra of (+)-**14b** (49% ee, red line) and (-)-**14b** (48% ee, blue line) in  $\text{CHCl}_3$  ( $1.25 \times 10^{-5}$  M).



**Figure 5.54.** ECD spectra of (+)-**14c** (59% ee, red line) and (-)-**14c** (56% ee, blue line) in CHCl<sub>3</sub> ( $1.25 \times 10^{-5}$  M)



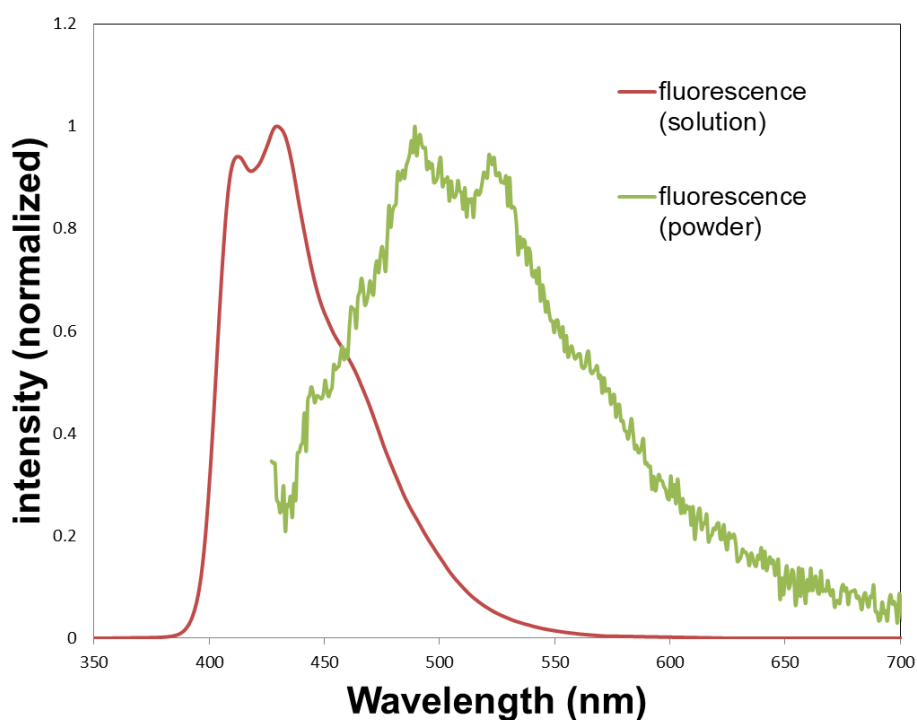
**Figure 5.55.** ECD spectra of (+)-**14e** (45% ee, red line) and (-)-**14e** (45% ee, blue line) in CHCl<sub>3</sub> ( $1.25 \times 10^{-5}$  M).

固体状態における蛍光波長、蛍光量子収率についても測定を行った(Table 5.4., Figure 5.56-60.)。蛍光波長は(±)-**14a**、**c-d**では溶液状態に比べて長波長シフトし、特に(±)-**14d**では100 nm程度長波長シフトした(Table 5.5, Figure 5.54-59.)。一方(±)-**14b**、**e**では、長波長シフトは見られず溶液状態と同程度の蛍光波長を示した。蛍光量子収率は2つのベンゼン環上の置換基に大きく依存し、(±)-**14a-c**、**e**では溶液状態に比べて著しく低下したのに対し、トリフルオロメチル基を有する(±)-**14d**では蛍光量子収率の低下は僅かであり、溶液状態と同程度の値を示した。

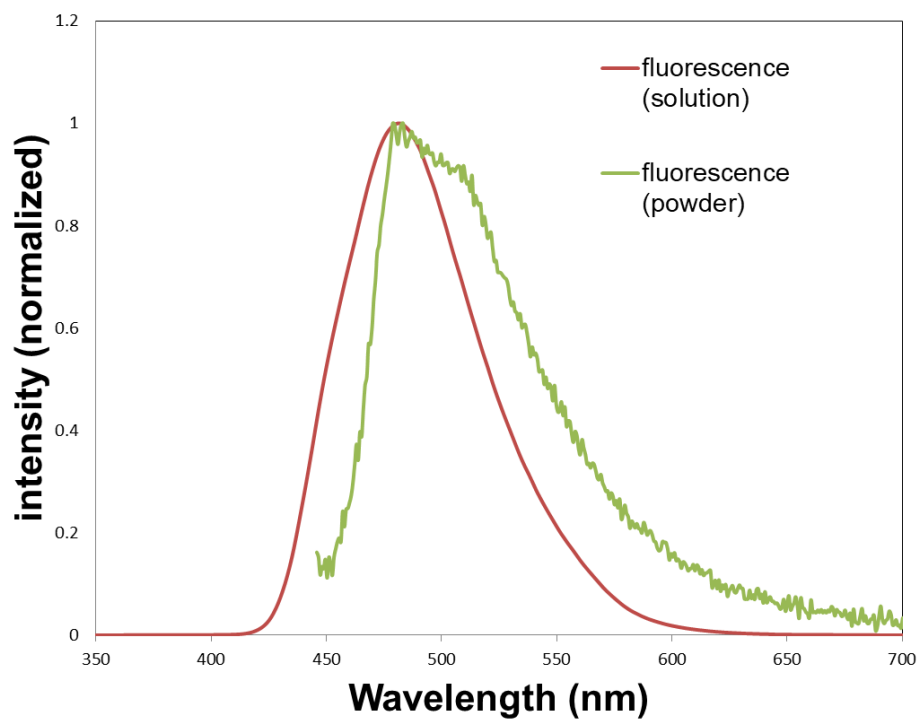
**Table 5.5.** Photophysical properties of benzofuranylmethylene-benzoxasiloles and those derivatives in solid state<sup>a</sup>.

| compound        | state  | fluorescence   | $\phi_F$    |
|-----------------|--------|--|-------------|
|                 |        | $\lambda_{max} / \text{nm}$<br>(excited wavelength / nm) |             |
| (±)- <b>14a</b> | powder | 489, 503 (420)   | 0.200 (420) |
| (±)- <b>14b</b> | powder | 479 (400)  | 0.179 (440) |
| (±)- <b>14c</b> | powder | 495 (430)  | 0.140 (430) |
| (±)- <b>14d</b> | powder | 518 (420)  | 0.418 (420) |
| (±)- <b>14e</b> | powder | 480 (400)  | 0.138 (400) |

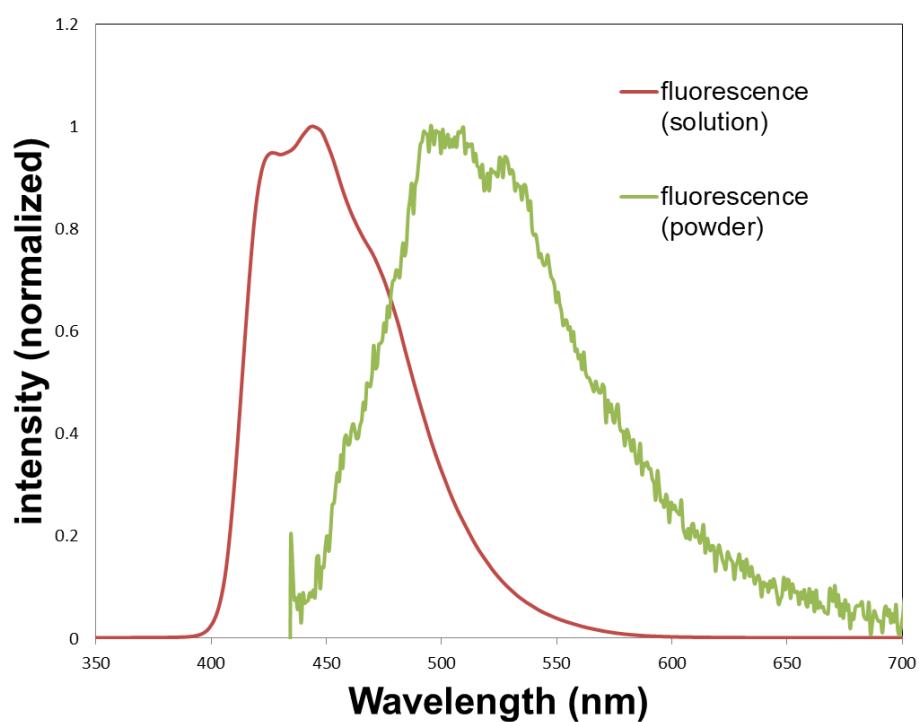
<sup>a</sup>Measured at 25 °C.



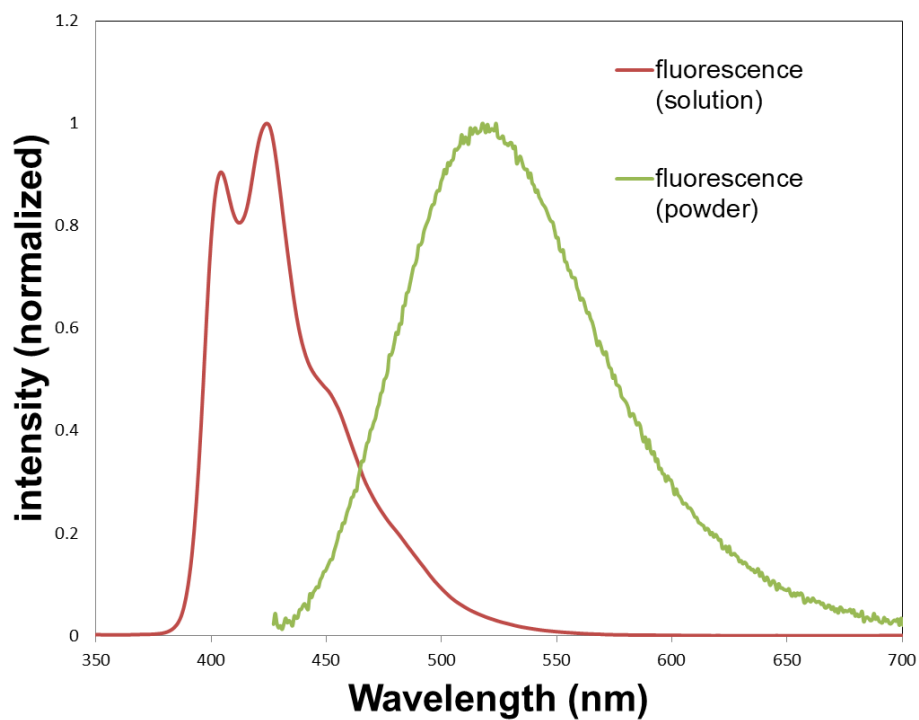
**Figure 5.56.** Fluorescence spectra of (±)-**14a** in powder state (red line) and in solution state in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C (blue line).



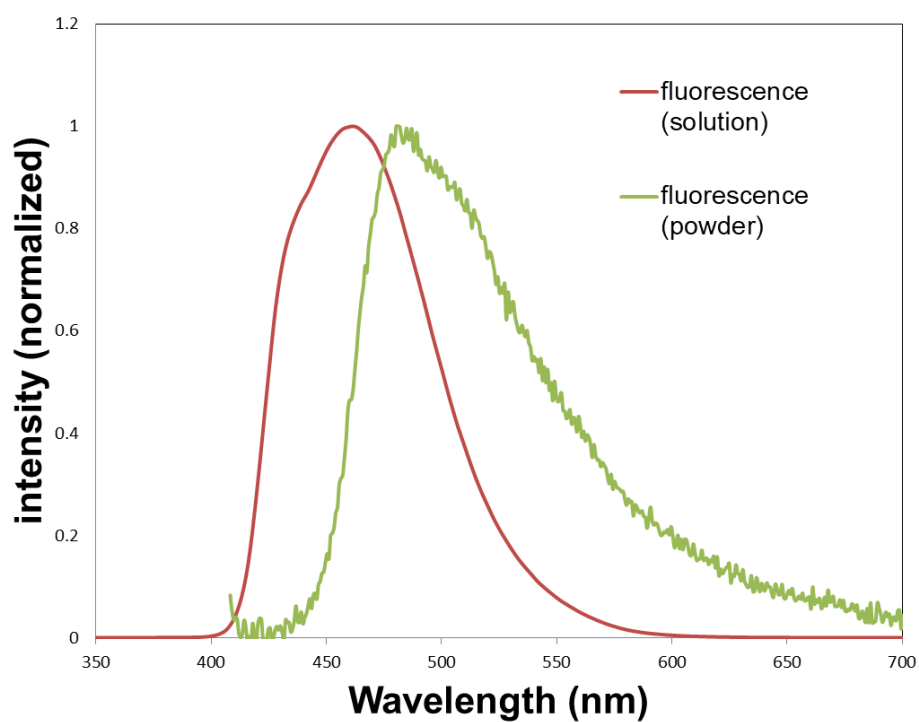
**Figure 5.57.** Fluorescence spectra of **(±)-14b** in powder state (red line) and in solution state in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C (blue line).



**Figure 5.58.** Fluorescence spectra of **(±)-14c** in powder state (red line) and in solution state in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C (blue line).



**Figure 5.59.** Fluorescence spectra of ( $\pm$ )-**14d** in powder state (red line) and in solution state in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C (blue line).



**Figure 5.60.** Fluorescence spectra of ( $\pm$ )-**14e** in powder state (red line) and in solution state in  $\text{CHCl}_3$  at  $1.25 \times 10^{-5}$  M at 25 °C (blue line).

## 第六節 まとめ

以上のように筆者は、アルキニルメチリデンベンゾオキサシロール誘導体、ベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロール誘導体の光学特性を測定し、芳香環上へ電子供与基/電子求引基を導入することで吸収/蛍光波長を調節できることを見出した。蛍光量子収率はいずれにおいても比較的高い値を示し、ベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロール誘導体は特に高い値を示すことを見出した。また、脱シリル化体との比較から、柔軟な $\pi$ 共役骨格をケイ素、酸素で架橋することにより、強い蛍光が誘起されていることを明らかにした(Figure 5.61.)。さらに、ベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロール誘導体は、固体状態においても高い蛍光量子収率を示し、特にパラ位にメチル基を有するものは結晶中でダイマーを形成することにより、溶液状態よりも高い蛍光量子収率を示し、長波長シフトした蛍光を示すことを見出した。

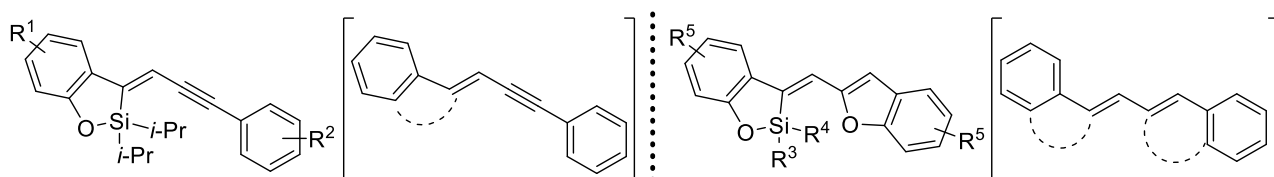


Figure 5.61. Structures of alkynylmethylidene-benzoxasiloles and benzofuranylmethylidene-benzoxasiloles.

一般に蛍光分子は強固な平面性を有するため、固体状態では分子間相互作用による濃度消光が生じ、蛍光が極端に弱くなるか、もしくは完全に消光する<sup>11)</sup>。このため従来の分子設計指針では、分子間でのパッキングを完全に抑制するため、合成の容易さも相まって、高高い置換基を複数有する対称な $\pi$ 共役骨格の構築が行われていた。山口らは、ビススチリルベンゼン骨格が炭素・ケイ素によって架橋されたラダー化合物を合成し、架橋部位の置換基を高い低いメチル基からノルマルプロピル基に置換することで結晶中における蛍光量子収率が向上することを報告している(Figure 5.62.)<sup>12)</sup>。単結晶 X 線構造解析の結果から、 $\pi$ 共役骨格に対しノルマルプロピル基が垂直に張り出していることが明らかにされており、置換基の立体的な影響により分子同士が離れるために、分子間相互作用が抑制され結晶状態においても高い蛍光量子収率を示したと考えられる。

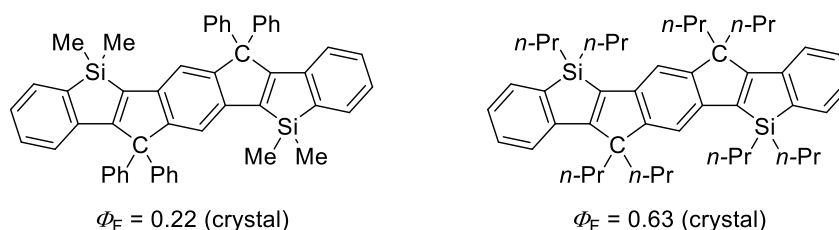
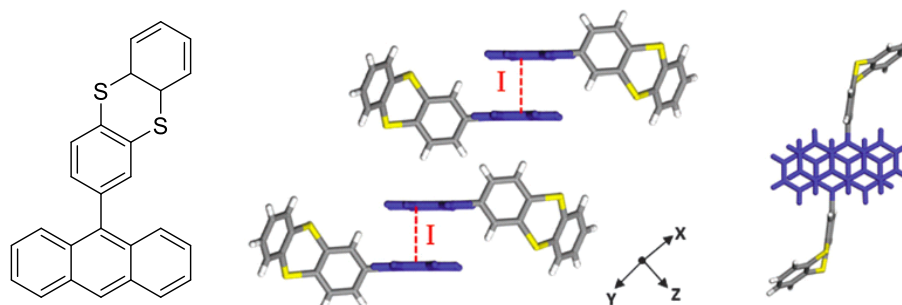


Figure 5.62. Structures of silicon and carbon bridged ladder compounds.

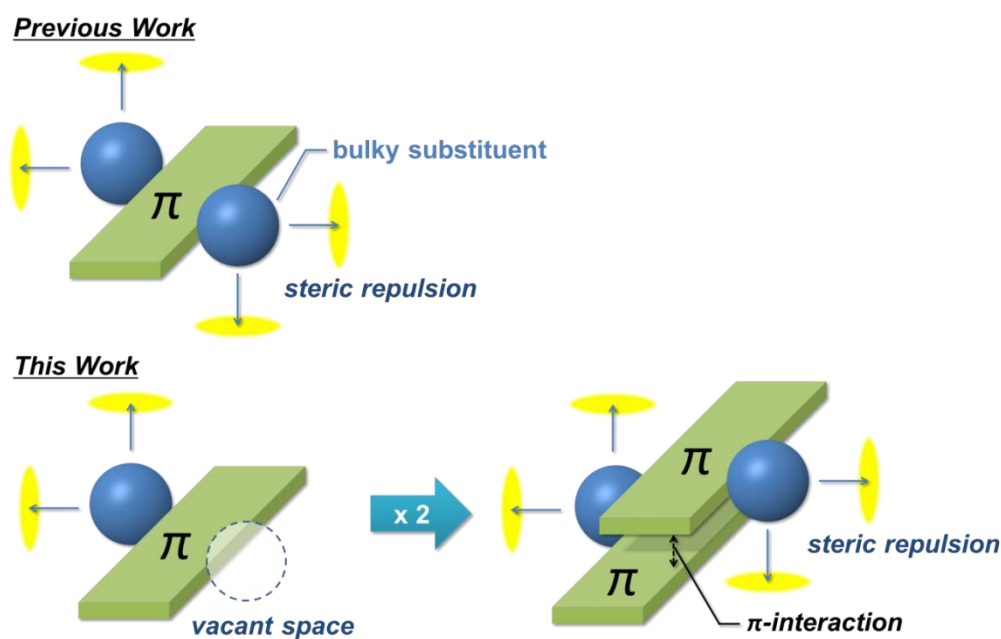
一方、結晶状態におけるダイマーに由来した蛍光は、近年では Ma らにより報告されている<sup>13)</sup>。Ma らは 9 位に嵩高いチアントレン基を有するアントラセン誘導体が、結晶状態において溶液状態よりも長波長シフトした蛍光を示すことを報告した(Figure 5.63.)。単結晶 X 線構造解析の結果から、平面構造を有するアントラセン部位が $\pi$ スタッキングし、その一方で嵩高いチアントレン基が過密なパッキングを抑制することが明らかにされており、これにより効率的にダイマーを形成したと考えられる。しかしな

がら、ダイマーに由来した固体発光ははまだ報告例が限られていることに加え、報告例の多くはアントラセンなどの多環芳香族誘導体に限られていた<sup>14)</sup>。



**Figure 5.63.** A structure of an anthracene derivative and its stacking structure.

以上より、これらの固体発光分子の分子設計指針は模式的に以下のように表される(Figure 5.64)。従来の蛍光分子は $\pi$ 共役平面に対し嵩高い置換基を導入した対称な骨格を有しており、これにより分子間での相互作用を抑制することで結晶中においてもモノマーとしての蛍光を示す(Figure 5.64 top)。一方、筆者が見出した新規骨格を含むダイマー発光を示す蛍光分子は、 $\pi$ 共役骨格の片側にのみ嵩高い置換基を有する非対称な骨格を有する。このため結晶状態において嵩高い置換基をもたない平面部位で $\pi$ スタッキングが生じつつ、嵩高い置換基により過密なパッキングが抑制されることで効率的にダイマーが形成され、ダイマーに由来した強い蛍光を示す (Figure 5.64. bottom)。筆者が見出した新規蛍光骨格は、フランを含むジエン部位において $\pi$ スタッキングが生じており、従来報告されていた骨格に比べ、より小さな $\pi$ 共役骨格でダイマーが形成可能であることを明らかにした。これにより、固体状態におけるダイマー発光を可能とする新たな分子設計指針が示すことができ、機能性材料として実用的な展開が可能になると期待される。



**Figure 5.64.** Molecular design concept for efficient solid-state emission.

## 引用文献

- (1) Chand, K.; Rajeshwari; Hiremathad, A.; Singh, M.; Santos, M. A.; Keri, R. S. *Pharmacol. rep.* **2017**, *69*, 281.
- (2) (a) Anderson, S.; Taylor, P. N.; Verschoor, G. L. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 518. (b) Tsuji, H.; Mitsui, C.; Ilies, L.; Sato, Y.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11902. (c) Hayashi, N.; Saito, Y.; Higuchi, H.; Suzuki, K. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5342. (d) Tsuji, H.; Mitsui, C.; Sato, Y.; Nakamura, E. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3776. (e) Tsuji, H.; Mitsui, C.; Sato, Y.; Nakamura, E. *Heteroat. Chem* **2011**, *22*, 316. (f) Mitsui, C.; Tsuji, H.; Sato, Y.; Nakamura, E. *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1443. (g) Oniwa, K.; Kanagasekaran, T.; Jin, T.; Akhtaruzzaman, M.; Yamamoto, Y.; Tamura, H.; Hamada, I.; Shimotani, H.; Asao, N.; Ikeda, S.; Tanigaki, K. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 4163. (h) Hamada, H.; Tsuji, H.; Nakamura, E. *Mater. Chem. Front.* **2017**. (i) Tsuji, H.; Nakamura, E. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 396. (j) Tsuji, H.; Favier, G. M. O.; Mitsui, C.; Lee, S.; Hashizume, D.; Nakamura, E. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 576.
- (3) (a) Akiyama, S.; Akimoto, H.; Nakatsuji, S. i.; Nakashima, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 2192. (b) Nakashima, K.; Akimoto, H.; Nishida, K. i.; Nakatsuji, S. i.; Akiyama, S. *Talanta* **1985**, *32*, 167. (c) Chand, D.; Mandali, P. *Synthesis* **2015**, *47*, 1661. (d) Zhang, L.; Peng, Z.; Wen, Q.; Li, X.; Lu, P.; Wang, Y. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 728.
- (4) (a) Higashi, A.; Kishikawa, N.; Ohyama, K.; Kuroda, N. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 2774. (b) Galvani, G.; Vardhan Reddy, K. H.; Beauvineau, C.; Ghermani, N.; Mahuteau-Betzer, F.; Alami, M.; Messaoudi, S. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 910.
- (5) Niimi, K.; Mori, H.; Miyazaki, E.; Osaka, I.; Kakizoe, H.; Takimiya, K.; Adachi, C. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5892.
- (6) Liu, Y.; Tao, X.; Wang, F.; Dang, X.; Zou, D.; Ren, Y.; Jiang, M. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3975.
- (7) Nie, H.; Hu, K.; Cai, Y.; Peng, Q.; Zhao, Z.; Hu, R.; Chen, J.; Su, S.-J.; Qin, A.; Tang, B. *Z. Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 1125.
- (8) Yoshioka, S.; Fujii, Y.; Tsujino, H.; Uno, T.; Fujioka, H.; Arisawa, M. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5970.
- (9) Hisamatsu, S.; Masu, H.; Takahashi, M.; Kishikawa, K.; Kohmoto, S. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 2291.
- (10) Yamanoi, Y.; Nakashima, T.; Shimada, M.; Maeda, H.; Nishihara, H. *Molecules* **2016**, *21*.
- (11) (a) Shimizu, M.; Hiyama, T. *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1516. (b) Hong, Y.; Lam, J. W.; Tang, B. *Z. Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5361.
- (12) Yamada, H.; Xu, C. H.; Fukazawa, A.; Wakamiya, A.; Yamaguchi, S. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 904.
- (13) Liu, H.; Yao, L.; Li, B.; Chen, X.; Gao, Y.; Zhang, S.; Li, W.; Lu, P.; Yang, B.; Ma, Y. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7356.

- (14) (a) Sekiguchi, S.; Kondo, K.; Sei, Y.; Akita, M.; Yoshizawa, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 6906. (b) Liu, H.; Cong, D.; Li, B.; Ye, L.; Ge, Y.; Tang, X.; Shen, Y.; Wen, Y.; Wang, J.; Zhou, C.; Yang, B. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17*, 2945. (c) Chaolumen; Murata, M.; Sugano, Y.; Wakamiya, A.; Murata, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 9308.

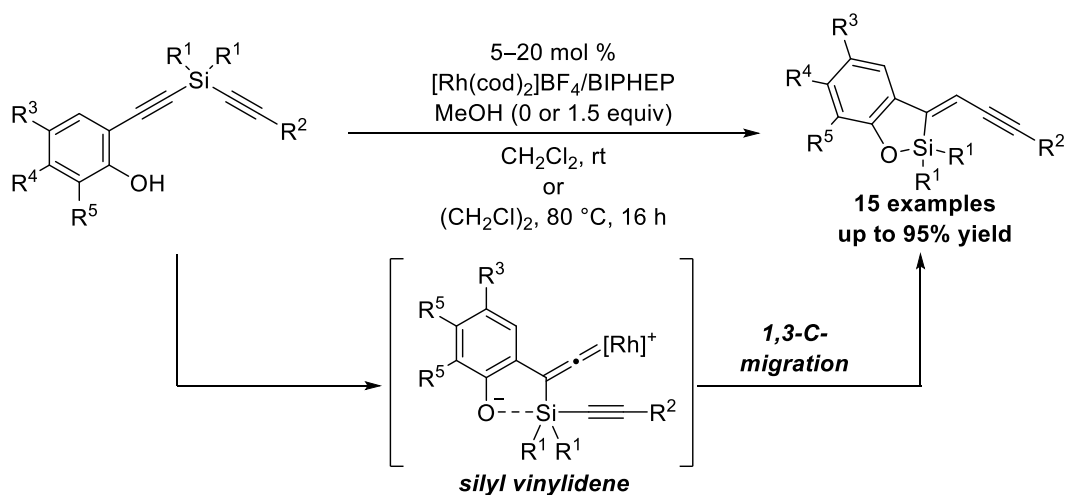


# 総括

本論文は、これまで触媒反応への応用例が限られていたシリルビニリデン錯体を鍵中間体とする新規触媒反応の開発を目的とし、カチオン性ロジウム錯体触媒を用いたシリルビニリデン錯体を鍵中間体とする新規カスケード反応の開発、および新規蛍光骨格の構造と光学特性の相関解明について研究した結果を述べたものである。

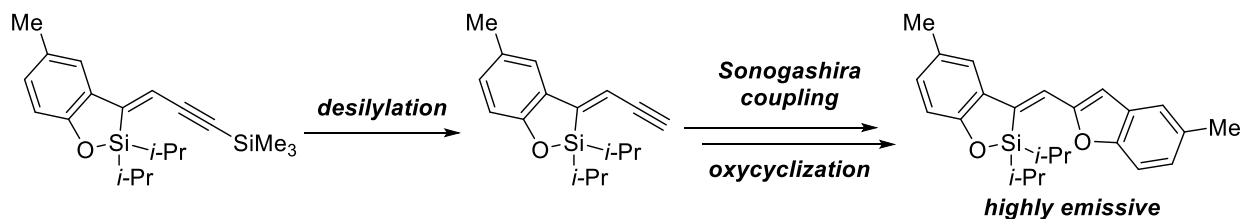
第一章では、非対称なケイ素架橋ジインを用いたアルキニルメチリデンベンゾオキサシロールの合成について述べた(Scheme 6.1.)。カチオン性ロジウム/BIPHEP 触媒存在下、アルキニルフェノール部位を有する非対称なケイ素架橋ジインを基質に用いると、ケイ素転位によりシリルビニリデン錯体が生成し、連続的にケイ素上アルキニル基の 1,3-炭素転位が進行する新規カスケード反応を見出した。新規カスケード反応は幅広い基質で進行し、良好な収率で目的生成物が得られた。

Scheme 6.1.



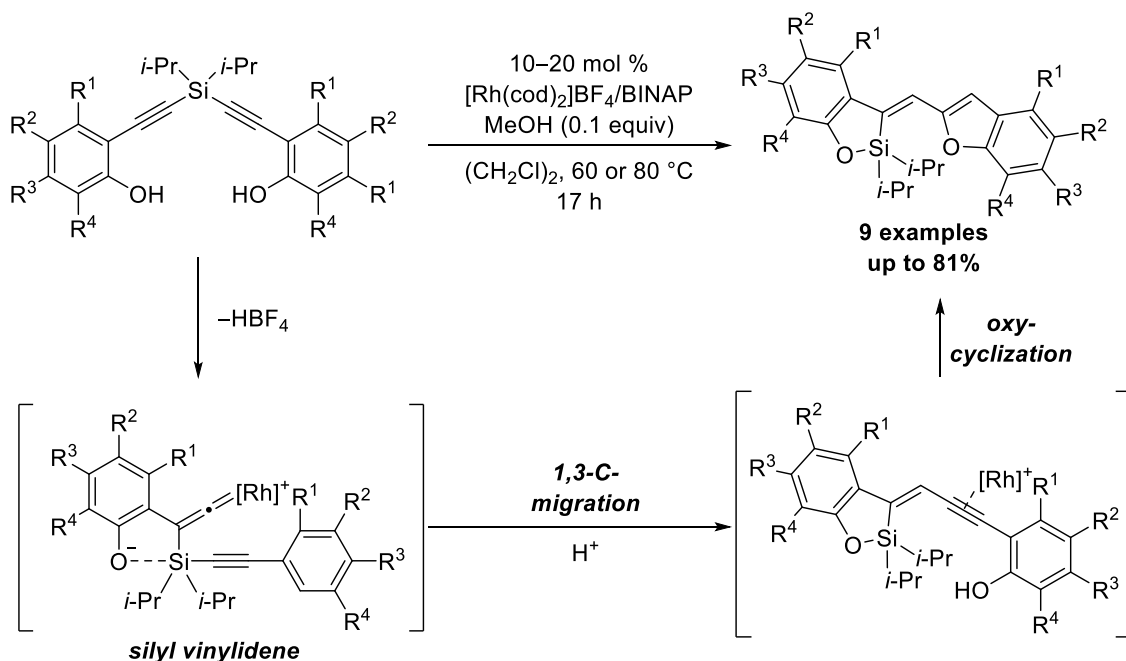
また、アルキン末端にシリル基を有するものは、脱シリル化により末端アルキンへと変換可能であり、これを鍵中間体とすることで様々な変換が可能であることを見出した。特に、ベンゾフラン骨格を導入したベンゾフランメチリデンベンゾオキサシロールは、溶液/固体状態ともに強い蛍光を示す新規蛍光骨格であることを見出した(Scheme 6.2.)。

Scheme 6.2.



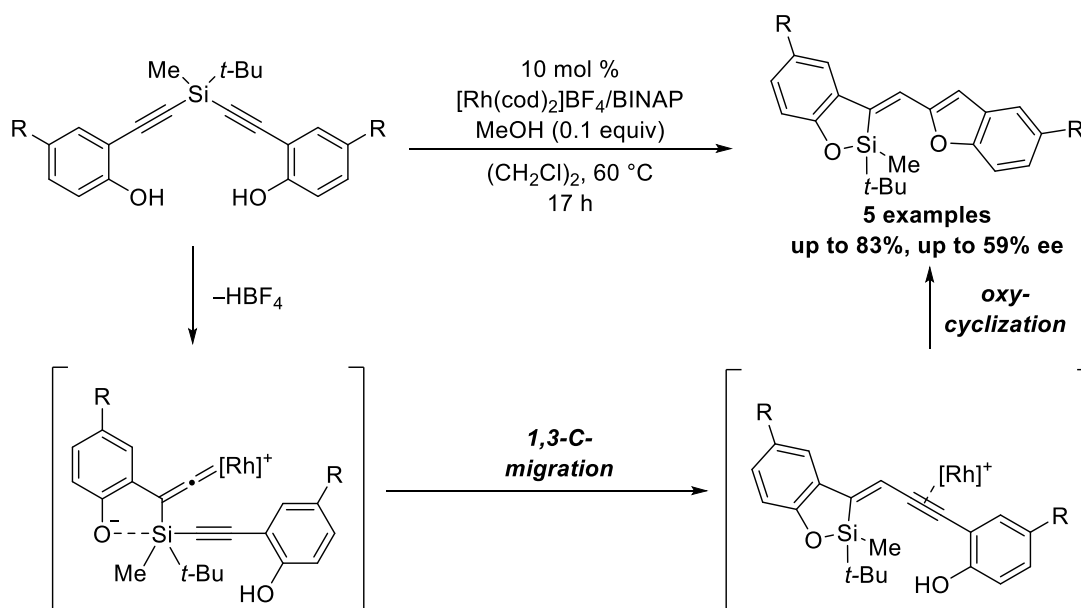
第二章では、対称なケイ素架橋ジインを用いたベンゾフランメチリデンベンゾオキサシロールの合成について述べた(Scheme 6.3.)。カチオン性ロジウム/BINAP 触媒存在下、2つのアルキニルフェノール部位を有する対称なケイ素架橋ジインを反応基質に用いると、ケイ素転位によりシリルビニリデン錯体が生成し、連続的にケイ素上のアルキニルフェノール部位が 1,3-炭素転位し、さらにオキシ環化が進行するカスケード反応を見出した。新規カスケード反応は合成容易な基質から、第一章で見出した新規蛍光骨格を一挙に構築可能であり、幅広い基質で反応が進行し、良好な収率で目的生成物が得られた。

Scheme 6.3.



第三章では、不斉非対称化による不斉ケイ素中心構築反応について述べた(Scheme 6.4.)。カチオン性ロジウム/(*S*)-BINAP 触媒存在下、ケイ素上に互いに異なるアルキル基を導入した C<sub>s</sub> 対称な基質を用いて不斉非対称反応を検討した。その結果、シリルビニリデン錯体生成時にエナンチオ選択性が発現し、第二章と同様のカスケード反応が進行することで、ケイ素上に不斉中心が誘起されたベンゾフランメチリデンベンゾオキサシロールが生成することを見出した。電子的、立体的に異なる置換基を有する基質においても反応が進行し、いずれも高収率かつ中程度のエナンチオ選択性で目的生成物が得られた。

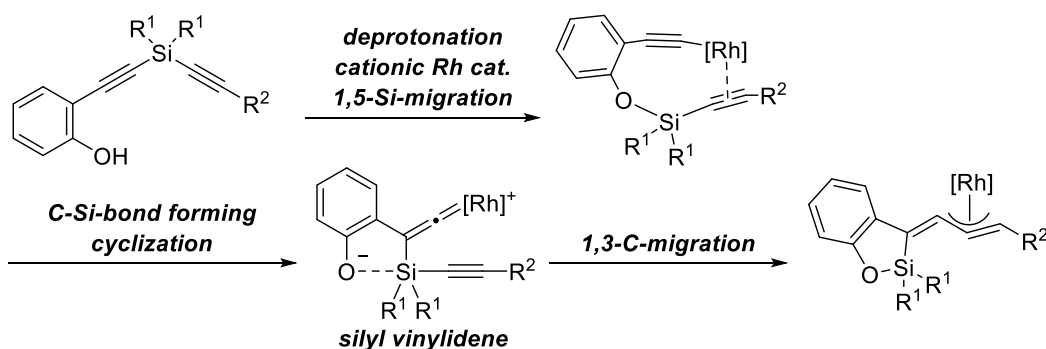
Scheme 6.4.



第四章では、理論計算による反応機構の解明について述べた(Scheme 6.5.)。シリルビニリデン錯体の生成、1,3-炭素転位反応、オキシ環化における反応経路について理論計算を行い、これらの詳細な機構

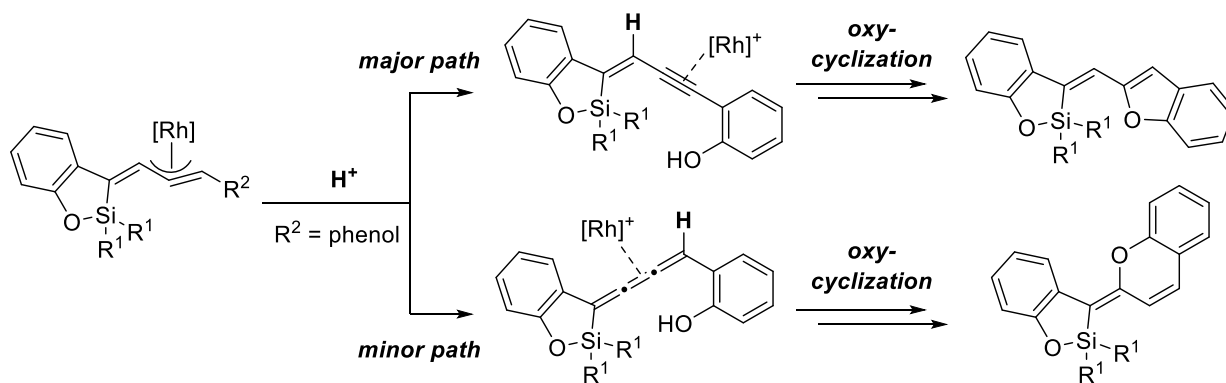
を明らかにした。シリルビニリデン錯体の生成機構について ONIOM 法を用いて計算した結果、脱プロトン化した基質にロジウムが反応することでフェノールの脱芳香族化を伴ってアレニルロジウムが生成し、さらに 1,5-ケイ素転位を伴ってロジウムのアセチリド錯体が生成し、炭素ケイ素結合形成を伴う環化反応により、シリルビニリデン錯体が生成することを明らかにした。従来提唱されていた 1,2-ケイ素転位による機構に比べ、エネルギー的に有利であり、フェノール骨格がシリルビニリデン錯体の生成を促進していることが示された。1,3-炭素転位反応についても DFT 法を用いて計算を行い、シリルビニリデン錯体から  $\eta^3$ -アレニル/プロパルギルロジウムが生成することが明らかとなった(Scheme 6.5)。

Scheme 6.5.



また、 $\eta^3$ -アレニル/プロパルギルロジウム中間体のプロトン化により生成する、エンイン/トリエン中間体からのオキシ環化についても ONIOM 法を用いて計算を行った(Scheme 6.6)。計算の結果、エンイン中間体はトリエン中間体よりもエネルギー的に有利であることが明らかとなった。また、エネルギー的に不利なトリエン中間体からはいずれの化合物も生成し得るが、クロメニルメチリデンベンゾオキサシロールが生成する遷移状態のほうがよりエネルギー的に有利であることから、ベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロールはエンイン中間体を經由して生成し、クロメニルメチリデンベンゾオキサシロールはトリエン中間体を經由して生成することが明らかとなった。理論計算を用いることで、これまで明らかにされていなかったシリルビニリデン錯体を鍵中間体とする触媒反応の詳細な機構、およびフェノール骨格がシリルビニリデン錯体の生成を促進するという新たな知見が得られた。これによりシリルビニリデン錯体を鍵中間体とする新規触媒反応のさらなる展開が可能になるものと期待される。

Scheme 6.6.



第五章では、得られた化合物の光学特性について述べた。本研究により得られた化合物はいずれも蛍光を示し、芳香環上へ電子供与基/電子求引基を導入することで吸収/蛍光波長を調節できることを見出した。蛍光量子収率はいずれにおいても比較的高い値を示し、ベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロール誘導体は特に高い値を示すことを見出した。また、脱シリル化体との比較から、柔軟な $\pi$ 共役骨格をケイ素、酸素で架橋することにより、強い蛍光が誘起されていることを明らかにした。さらに、ベンゾフラニルメチリデンベンゾオキサシロール誘導体は、固体状態においても高い蛍光量子収率を示し、特にパラ位にメチル基を有するものは結晶中でダイマーを形成することにより、溶液状態よりも高い蛍光量子収率を示し、長波長シフトした蛍光を示すことを見出した。固体発光分子の分子設計指針は模式的に以下のように表される(Figure 6.1.)。従来の蛍光分子は $\pi$ 共役平面に対し嵩高い置換基を導入した対称な骨格を有しており、これにより分子間での相互作用を抑制することで結晶中においてもモノマーとしての蛍光を示す(Figure 6.1. top.)。一方、筆者が見出した新規骨格を含むダイマー発光を示す蛍光分子は、 $\pi$ 共役骨格の片側にのみ嵩高い置換基を有する非対称な骨格を有する。このため結晶状態において嵩高い置換基をもたない平面部位で $\pi$ スタッキングが生じつつ、嵩高い置換基により過密なパッキングが抑制されることで効率的にダイマーが形成され、ダイマーに由来した強い蛍光を示す (Figure 6.1. bottom.)。筆者が見出した新規蛍光骨格は、フランを含むジエン部位において $\pi$ スタッキングが生じており、従来報告されていた骨格に比べ、より小さな $\pi$ 共役骨格でダイマーが形成可能であることを明らかにした。これにより、固体状態におけるダイマー発光を可能とする新たな分子設計指針が示すことができ、機能性材料として実用的な展開が可能になると期待される。

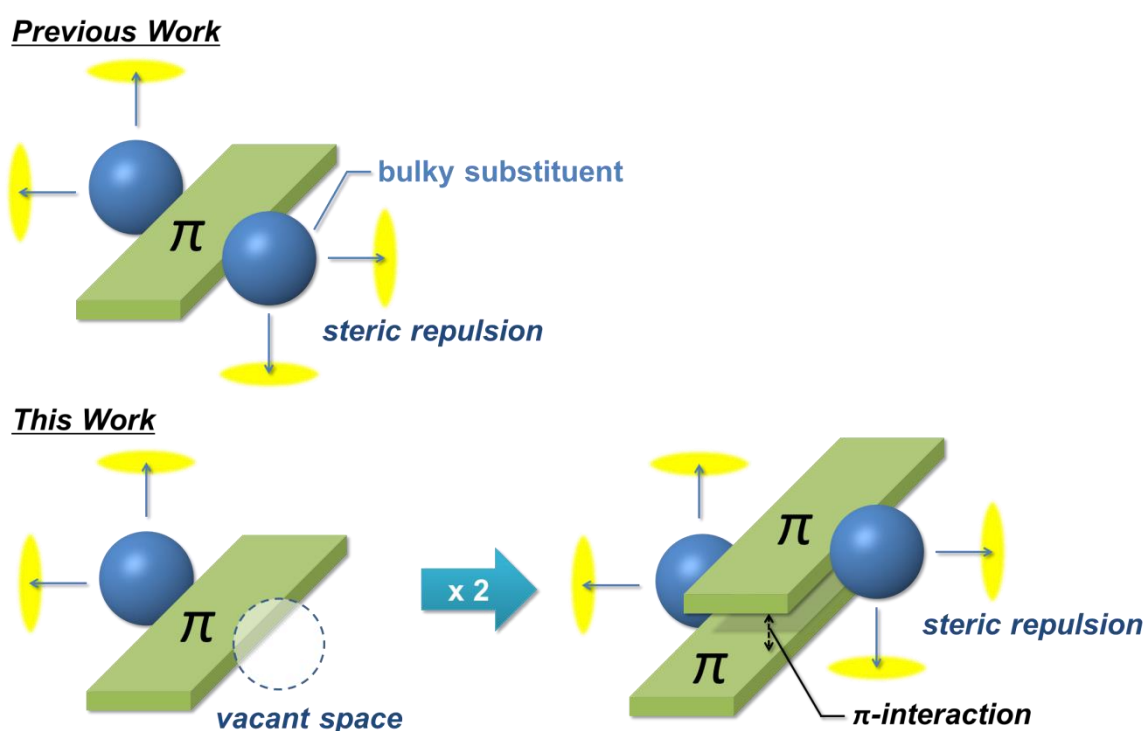


Figure 6.1 Molecular design concept for efficient solid-state emission.

以上より筆者は、ケイ素置換アルキニルフェノール部位を有する反応基質に、カチオン性ロジウム錯体触媒を作用させると、シリルビニリデン錯体を鍵中間体とする新規カスケード反応が進行することを見出した。また、理論計算により、フェノール骨格とカチオン性ロジウム錯体の組み合わせがシリルビニリデン錯体の生成を促進することを解明した。さらに、本反応により得られた非対称 $\pi$ 共役骨格は、固体状態で高効率な発光を示し、この高効率発光が平面構造と嵩高い置換基を併せもつ非対称な $\pi$ 共役骨格に由来することを明らかにした。本研究で見出された、有機ケイ素化合物の新しい触媒的合成法と、高効率固体発光を示す有機ケイ素化合物の新しい分子設計指針は、高機能有機ケイ素材料創製への大きな寄与が期待できる。

# 実験項

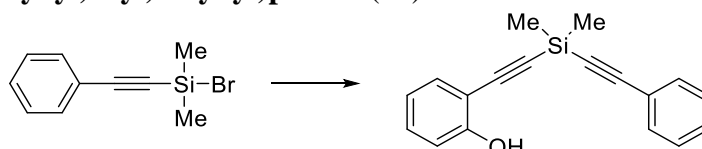
## Chapter 1

## Experimental Section

## I. General

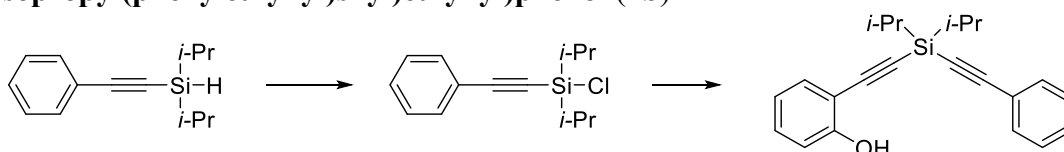
Anhydrous  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (041-32345) was obtained from Wako, and used as received. Solvents for the synthesis of substrates were dried over Molecular Sieves  $4\text{\AA}$  (Wako) prior to use.  $\text{H}_8$ -binap and segphos were obtained from Takasago International Corporation. All other reagents were obtained from commercial sources and used as received.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR data were collected on a Bruker AVANCE III HD 400 (400 MHz) at ambient temperature unless otherwise noted. HRMS data were obtained on a Bruker micrOTOF Focus II. A single crystal X-ray diffraction measurement was made on XtaLAB mini II diffractometer using graphite monochromated Mo- $\text{K}\alpha$  radiation. All reactions were carried out under nitrogen or argon with magnetic stirring.

## II. Synthesis of substrates 2-Alkynylsilylphenols

2-((Dimethyl(phenylethynyl)silyl)ethynyl)phenol (**1a**)

To a solution of 2-(2-ethynylphenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran<sup>1</sup> (1.72 g, 8.50 mmol) in THF (20 mL) was added a solution of ethyl magnesium bromide in  $\text{Et}_2\text{O}$  (3.4 mL, 3 M, 10.2 mmol) at  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . The mixture was warmed to room temperature and stirred for 20 min. To the resulting mixture was added a solution of bromodimethyl(phenylethynyl)silane<sup>2</sup> (2.86 g, 11.9 mmol) in THF (2.0 mL) at  $0\text{ }^\circ\text{C}$  and the mixture was reflux for 2 h and cooled to room temperature. After stirring at room temperature overnight, the reaction was quenched with aqueous saturated  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and extracted with  $\text{Et}_2\text{O}$ . The organic layer was dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered, and concentrated. The residue was roughly purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane / $\text{EtOAc}$  = 20:1) to give the crude product. To a solution of this crude product in MeOH (5.0 mL) was added pyridinium *p*-toluenesulfonate (2.14 g, 8.53 mmol) and stirred for a few hours. The reaction was quenched with aqueous saturated  $\text{NaHCO}_3$  and extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The combined extract was dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and concentrated. The residue was purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane / $\text{EtOAc}$  = 50:1) to give mixture products. Crystallization of mixture products from *n*-hexane afforded **1a** (3.97 g, 4.00 mmol, 47 % yield) as a colorless solid.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.52–7.50 (m, 2H), 7.38 (dd,  $J$  = 7.7, 1.5 Hz, 1H), 7.35–7.28 (m, 3H), 7.27–7.24 (m, 1H), 6.95 (dd,  $J$  = 8.3, 0.7 Hz, 1H), 6.86 (dt,  $J$  = 7.6, 1.0 Hz, 1H), 5.87 (s, 1H), 0.51 (s, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  157.4, 132.1, 131.8, 131.1, 129.0, 128.3, 122.4, 120.2, 114.7, 109.1, 106.4, 99.9, 98.9, 90.0, 0.43; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NaOSi}$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ]<sup>+</sup> 275.0898, found 275.0916.

2-((Diisopropyl(phenylethynyl)silyl)ethynyl)phenol (**1b**)

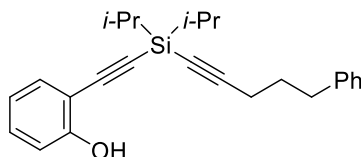
To a solution of diisopropyl(phenylethynyl)silane<sup>2</sup> (1.30 g, 6.01 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (12.0 mL) was added a phosphorus pentachloride (2.50 g, 12.0 mmol) at room temperature and the mixture

was stirred for 1 h. The solvent was concentrated under reduced pressure and *n*-hexane was added to the residue. The resulting slurry was filtered through Celite and washed with *n*-hexane. The filtrate was concentrated under reduced pressure. The residue was distilled under reduced pressure (<1 mmHg) to give chlorodiisopropyl(phenylethynyl)silane (1.18 g, 4.70 mmol, 78% yield) as a colorless oil. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.53–7.50 (m, 2H), 7.38–7.30 (m, 3H), 1.28–1.20 (m, 2H), 1.18–1.14 (m, 12H).

To a solution of 2-(2-ethynylphenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran<sup>1)</sup> (0.63 g, 3.11 mmol) in Et<sub>2</sub>O (10 mL) was added a solution of *n*-butyllithium in *n*-hexane (2.3 mL, 1.60 M, 3.7 mmol) at 0 °C. The mixture was warmed to room temperature and stirred for 1 h. To the resulting mixture was added a solution of chlorodiisopropyl(phenylethynyl)silane (1.18 g, 4.70 mmol) in Et<sub>2</sub>O (2.0 mL) at 0 °C and the mixture was warmed to room temperature. After stirring at room temperature overnight, the reaction was quenched with aqueous saturated NH<sub>4</sub>Cl and extracted with Et<sub>2</sub>O. The organic layer was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered, and concentrated. The residue was roughly purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane/EtOAc =20:1) to give the crude product. To a solution of this crude product in MeOH (5.0 mL) was added pyridinium *p*-toluenesulfonate (0.156 g, 0.621 mmol) and stirred for a few hours. The reaction was quenched with aqueous saturated NaHCO<sub>3</sub> and extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> twice. The combined extract was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and concentrated. The residue was purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane /EtOAc = 50:1) to give **1a** (0.810 g, 2.44 mmol, 79 % yield) as a colorless oil.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.53–7.51 (m, 2H), 7.39 (dd, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 1H), 7.35–7.28 (m, 3H), 7.28–7.24 (m, 1H), 6.95 (dd, *J* = 8.3, 0.4 Hz, 1H), 6.86 (td, *J* = 7.6, 2.7 Hz, 1H), 5.89 (s, 1H), 1.20 (s, 14H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 157.5, 132.2, 131.8, 131.0, 128.9, 128.2, 122.7, 120.2, 114.6, 109.3, 107.7, 101.1, 96.1, 87.0, 17.8, 17.7, 12.4; HRMS (ESI) calcd for C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>NaOSi [M+Na]<sup>+</sup> 355.1489, found 355.1501.

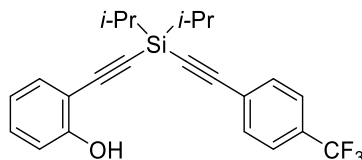
### 2-((Diisopropyl(5-phenylpent-1-yn-1-yl)silyl)ethynyl)phenol (**1c**)



The title compound was prepared by the procedure used for **1b** using diisopropyl(5-phenyl-1-pentynyl)silane, which was synthesized as shown below, instead of diisopropyl(phenylethynyl)silane.

To a solution of pent-4-yn-1-ylbenzene (1.15 g, 8.00 mmol) in Et<sub>2</sub>O (10 mL) was added a solution of *n*-butyllithium in *n*-hexane (4.5 mL, 1.60 M, 9.60 mmol) at 0 °C. The mixture was stirred at room temperature for 1 h. To the resulting mixture was added a solution of chlorodiisopropylsilane (904 mg, 6.00 mmol) in Et<sub>2</sub>O (2.0 mL) at 0 °C and the mixture was warmed to room temperature. After stirring at room temperature overnight, the reaction was quenched with aqueous saturated NH<sub>4</sub>Cl and extracted with Et<sub>2</sub>O. The organic layer was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered, and concentrated. The residue was purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane) to give diisopropyl(5-phenylpent-1-yn-1-yl)silane (1.21 g, 4.70 mmol, 58% yield) as a colorless oil. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.26–7.26 (m, 2H), 7.20–7.17 (m, 3H), 3.69 (s, 1H), 2.75 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.27 (td, *J* = 7.0, 0.8 Hz, 2H), 1.18 (quintet, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.09–1.00 (m, 14H).

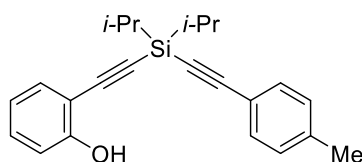
Pale yellow oil; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.37 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 7.30–7.23 (m, 3H), 7.20–7.17 (m, 3H), 6.94 (dd, *J* = 8.4, 0.8 Hz, 1H), 6.85 (td, *J* = 7.2, 2.7 Hz, 1H), 2.76 (t, *J* = 3.6 Hz, 2H), 2.30 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.87 (quintet, *J* = 7.3 Hz, 2H), 1.18–1.05 (m, 14H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 157.4, 141.5, 131.7, 130.9, 128.5, 128.4, 125.9, 120.2, 114.6, 110.0, 109.4, 100.6, 96.7, 77.9, 34.7, 30.2, 19.4, 17.74, 17.68, 12.3; HRMS (ESI) calcd for C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>OSi [M–H]<sup>–</sup> 373.1993, found 373.2003.

2-((Diisopropyl((4-(trifluoromethyl)phenyl)ethynyl)silyl)ethynyl)phenol (**1d**)

The title compound was prepared by the procedure used for **1b** using diisopropyl((4-(trifluoromethyl)phenyl)ethynyl)silane, which was synthesized as shown below, instead of diisopropyl(phenylethynyl)silane.

To a solution of 1-ethynyl-4-(trifluoromethyl)benzene (1.02 g, 6.00 mmol) in Et<sub>2</sub>O (10 mL) was added a solution of *n*-butyllithium in *n*-hexane (3.4 mL, 1.60 M, 5.5 mmol) at 0 °C. The mixture was stirred at room temperature for 1 h. To the resulting mixture was added a solution of chlorodiisopropylsilane (754 mg, 5.00 mmol) in Et<sub>2</sub>O (2.0 mL) at 0 °C and the mixture was warmed to room temperature. After stirring at room temperature overnight, the reaction was quenched with aqueous saturated NH<sub>4</sub>Cl and extracted with Et<sub>2</sub>O. The organic layer was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered, and concentrated. The residue was purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane) to give Diisopropyl((4-(trifluoromethyl)phenyl)ethynyl)silane (1.35 g, 4.70 mmol, 95% yield) as a colorless oil. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.60–7.55 (m, 4H), 3.84 (s, 1H), 1.14–1.12 (m, 14H).

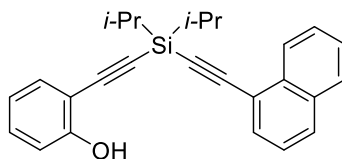
Pale yellow oil; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.62 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.58 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.39 (dd, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1H), 7.30–7.26 (m, 1H), 6.96 (dd, *J* = 8.3, 0.7 Hz, 1H), 6.87 (td, *J* = 7.6, 2.7 Hz, 1H), 5.85 (s, 1H), 1.20 (s, 14H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 157.5, 132.5, 131.8, 131.1, 130.5 (q, *J* = 6.8 Hz), 126.39, 126.37, 125.2 (q, *J* = 3.8 Hz), 123.8 (q, *J* = 270.6 Hz), 120.3, 114.7, 109.1, 105.8, 101.5, 95.4, 90.2, 17.71, 17.69, 12.3; HRMS (ESI) calcd for C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>NaOSi [M+Na]<sup>+</sup> 355.1489, found 355.1501.

2-((Diisopropyl(p-tolyethynyl)silyl)ethynyl)phenol (**1e**)

The title compound was prepared by the procedure used for **1b** using diisopropyl(p-tolyethynyl)silane, which was synthesized as shown below, instead of diisopropyl(phenylethynyl)silane

To a solution of 1-ethynyl-4-methylbenzene (1.21 g, 10.4 mmol) in Et<sub>2</sub>O (20 mL) was added a solution of *n*-butyllithium in *n*-hexane (6.0 mL, 1.60 M, 9.60 mmol) at 0 °C. The mixture was stirred at room temperature for 1 h. To the resulting mixture was added a solution of chlorodiisopropylsilane (1.21 g, 8.00 mmol) in Et<sub>2</sub>O (2.0 mL) at 0 °C and the mixture was warmed to room temperature. After stirring at room temperature overnight, the reaction was quenched with aqueous saturated NH<sub>4</sub>Cl and extracted with Et<sub>2</sub>O. The organic layer was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered, and concentrated. The residue was purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane) to give diisopropyl(p-tolyethynyl)silane (1.73 g, 7.52 mmol, 94% yield) as a colorless oil. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.38 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.11 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 3.82 (s, 1H), 2.34 (s, 3H), 1.14–1.10 (m, 14H).

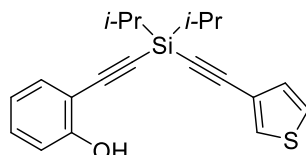
Pale yellow oil; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.42–7.37 (m, 3H), 7.28–7.24 (m, 2H), 7.12 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 6.95 (dd, *J* = 8.3, 0.7 Hz, 1H), 6.86 (td, *J* = 7.6, 2.7 Hz, 1H), 5.89 (s, 1H), 2.35 (s, 3H), 1.22–1.16 (m, 14H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 157.5, 139.2, 132.1, 131.8, 130.9, 129.0, 120.2, 119.6, 114.6, 109.3, 108.0, 101.0, 96.2, 86.1, 21.5, 17.8, 17.7, 12.4; HRMS (ESI) calcd for C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>OSi [M-H]<sup>-</sup> 345.1680, found 345.1675.

2-((Diisopropyl(naphthalen-1-ylethynyl)silyl)ethynyl)phenol (**1f**)

The title compound was prepared by the procedure used for **1b** using diisopropyl(naphthalen-1-ylethynyl)silane, which was synthesized as shown below, instead of diisopropyl(phenyl-ethynyl)silane.

To a solution of 1-ethynynaphthalene (773 mg, 5.00 mmol) in Et<sub>2</sub>O (10 mL) was added a solution of *n*-butyllithium in *n*-hexane (2.90 mL, 1.60 M, 4.64 mmol) at 0 °C. The mixture was stirred at room temperature for 1 h. To the resulting mixture was added a solution of chlorodiisopropylsilane (633 mg, 4.20 mmol) in Et<sub>2</sub>O (2.0 mL) at 0 °C and the mixture was warmed to room temperature. After stirring at room temperature overnight, the reaction was quenched with aqueous saturated NH<sub>4</sub>Cl and extracted with Et<sub>2</sub>O. The organic layer was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered, and concentrated. The residue was purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane) to give **1f** (987 mg, 3.70 mmol, 88% yield) as a colorless oil. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 8.37 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.87–7.82 (m, 2H), 7.73 (dd, *J* = 7.2, 1.1 Hz, 1H), 7.60–7.56 (m, 1H), 7.54–7.50 (m, 1H), 7.43–7.40 (m, 1H), 3.95 (s, 1H), 1.21–1.18 (m, 14H).

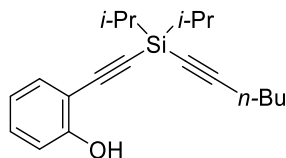
Colorless oil; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.85 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.77 (d, *J* = 7.1, 1.1 Hz, 1H), 7.77 (dd, *J* = 7.1, 1.1 Hz, 1H), 7.61–7.57 (m, 1H), 7.54–7.50 (m, 1H), 7.44–7.40 (m, 2H), 7.29–7.24 (m, 1H), 6.96 (dd, *J* = 8.3, 0.7 Hz, 1H), 6.87 (td, *J* = 7.6, 1.1 Hz, 1H), 5.92 (s, 1H), 1.29–1.26 (m, 14H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 157.5, 133.5, 133.1, 131.8, 131.5, 131.0, 129.5, 128.3, 127.1, 126.5, 126.1, 125.1, 120.3, 120.2, 114.7, 109.3, 105.7, 101.2, 96.1, 92.2, 17.9, 17.8, 12.5; HRMS (ESI) calcd for C<sub>26</sub>H<sub>25</sub>OSi [M–H]<sup>–</sup> 381.1680, found 381.1668.

2-((Diisopropyl(thiophen-3-ylethynyl)silyl)ethynyl)phenol (**1g**)

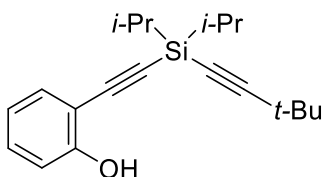
The title compound was prepared by the procedure used for **1b** using diisopropyl(thiophen-3-ylethynyl)silane, which was synthesized as shown below, instead of diisopropyl(phenyl-ethynyl)silane.

To a solution of 3-ethynylthiophene (1.00 g, 9.24 mmol) in Et<sub>2</sub>O (10 mL) was added a solution of *n*-butyllithium in *n*-hexane (4.7 mL, 1.64 M, 7.71 mmol) at 0 °C. The mixture was stirred at room temperature for 1 h. To the resulting mixture was added a solution of chlorodiisopropylsilane (633 mg, 4.20 mmol) in Et<sub>2</sub>O (2.0 mL) at 0 °C and the mixture was warmed to room temperature. After stirring at room temperature overnight, the reaction was quenched with aqueous saturated NH<sub>4</sub>Cl and extracted with Et<sub>2</sub>O. The organic layer was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered, and concentrated. The residue was purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane) to give **1g** (1.55 g, 6.97 mmol, 99% yield) as a colorless oil. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.50 (dd, *J* = 3.0, 1.2 Hz, 1H), 7.26–7.23 (m, 1H), 7.14 (dd, *J* = 5.0, 1.2 Hz, 1H), 3.82 (s, 1H), 1.13–1.10 (m, 14H).

Pale yellow oil; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.56 (dd, *J* = 3.2, 1.2 Hz, 1H), 7.38 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 7.29–7.24 (m, 2H), 7.17 (dd, *J* = 5.2, 1.2 Hz, 1H), 6.95 (dd, *J* = 8.4, 0.8 Hz, 1H), 6.87 (td, *J* = 7.4, 2.7 Hz, 1H), 5.88 (s, 1H), 1.21–1.114 (m, 14H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 157.5, 131.8, 131.0, 130.4, 130.2, 125.3, 121.9, 120.2, 114.6, 109.3, 102.4, 101.1, 96.0, 86.8, 17.75, 17.72, 12.4; HRMS (ESI) calcd for C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>OSSi [M–H]<sup>–</sup> 337.1088, found 337.1087.

2-((Hex-1-yn-1-yl)diisopropylsilyl)ethynyl)phenol (**1h**)

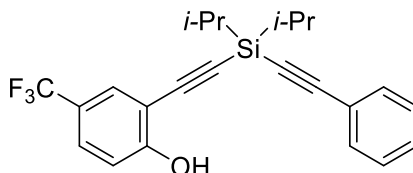
The title compound was synthesized by the procedure used for **1b** using hex-1-yn-1-yl)diisopropylsilyl)ethynyl)phenol<sup>3)</sup> instead of diisopropyl(phenylethynyl)silane. Colorless oil; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.36 (dd, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1H), 7.27–7.23 (m, 1H) 6.94 (d, *J* = 8.3, 0.7 Hz, 1H), 6.85 (td, *J* = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 5.88 (s, 1H), 2.23 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.58–1.51 (m, 2H), 1.49–1.40 (m, 2H), 1.15–1.02 (m, 14H), 0.92 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 157.4, 131.7, 130.8, 120.2, 114.6, 110.6, 109.4, 100.5, 96.8, 77.1, 30.6, 21.9, 19.6, 17.7, 17.6, 13.5, 12.3; HRMS (ESI) calcd for C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>OSi [M–H]<sup>–</sup> 311.1837, found 311.1812.

2-(((3,3-Dimethylbut-1-yn-1-yl)diisopropylsilyl)ethynyl)phenol (**1i**)

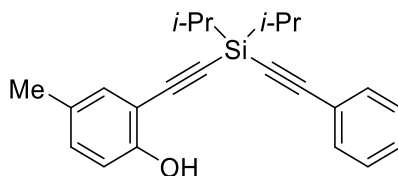
The title compound was synthesized by the procedure used for **1b** using (3,3-dimethylbut-1-yn-1-yl)diisopropylsilyl)ethynyl)phenol, which was synthesized as shown below, instead of diisopropyl(phenylethynyl)silane.

To a solution of 3,3-dimethylbut-1-yne (1.15 g, 14.0 mmol) in Et<sub>2</sub>O (20 mL) was added a solution of *n*-butyllithium in *n*-hexane (7.3 mL, 1.64 M, 12.0 mmol) at 0 °C. The mixture was stirred at room temperature for 1 h. To the resulting mixture was added a solution of chlorodiisopropylsilyl)ethynyl)phenol (1.51 g, 10.0 mmol) in Et<sub>2</sub>O (2.0 mL) at 0 °C and the mixture was warmed to room temperature. After stirring at room temperature overnight, the reaction was quenched with aqueous saturated NH<sub>4</sub>Cl and extracted with Et<sub>2</sub>O. The organic layer was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered, and concentrated. The residue was purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane) to give **1i** (1.62 g, 8.26 mmol, 83% yield) as a colorless oil. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 2.169 (s, 1H), 1.24 (s, 9H), 1.06–1.03 (m, 14H).

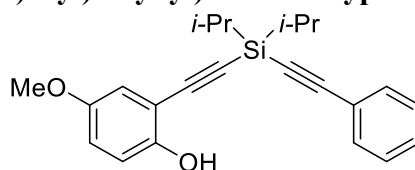
**1i**: Pale yellow oil; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.36 (dd, *J* = 7.6, 1.6 Hz, 1H), 7.27–7.23 (m, 1H), 6.95 (dd, *J* = 8.2, 0.8 Hz, 1H), 6.85 (td, *J* = 7.4, 2.7 Hz, 1H), 5.91 (s, 1H) 1.26 (s, 9H), 1.13–1.09 (m, 14H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 157.5, 131.6, 130.8, 120.1, 119.0, 114.5, 109.5, 100.4, 97.1, 74.8, 30.8, 28.3, 17.7, 17.6, 12.3; HRMS (ESI) calcd for C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>OSi [M–H]<sup>–</sup> 311.1837, found 311.1834.

2-((Diisopropyl(phenylethynyl)silyl)ethynyl)-4-(trifluoromethyl)phenol (**1j**)

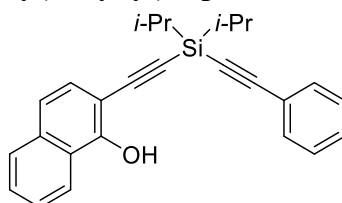
The title compound was prepared by the procedure used for **1b** using 2-(2-ethynyl-4-(trifluoromethyl)phenoxy)tetrahydro-2H-pyran, instead of 2-(2-ethynylphenoxy)tetrahydro-2H-pyran. Pale yellow oil; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.66 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 7.54–7.50 (m, 3H), 7.38–7.30 (m, 3H), 7.04 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 1.20 (s, 14H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 159.78, 159.77, 132.2, 129.2 (q, *J* = 3.9 Hz), 129.1, 128.3, 127.9 (q, *J* = 3.6 Hz), 123.8 (q, *J* = 269.7 Hz), 123.0 (q, *J* = 33.0 Hz), 122.5, 115.1, 109.8, 108.0, 99.2, 98.0, 86.5, 17.75, 17.69, 12.3; HRMS (ESI) calcd for C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>F<sub>3</sub>OSi [M–H]<sup>–</sup> 399.1398, found 399.1374.

**2-((Diisopropyl(phenylethynyl)silyl)ethynyl)-4-methylphenol (1k)**

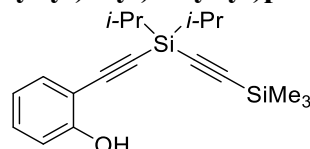
The title compound was prepared by the procedure used for **1b** using 2-(2-ethynyl-4-methylphenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran, instead of 2-(2-ethynylphenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran. Pale yellow oil;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.53–7.50 (m, 2H), 7.35–7.29 (m, 3H) 7.19 (d,  $J = 2.2$  Hz, 2H), 7.06 (dd,  $J = 8.4, 2.2$  Hz, 1H), 6.84 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 5.72 (s, 1H), 2.25 (s, 3H), 1.22–1.13 (m, 14H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  155.4, 132.2, 131.83, 131.76, 129.4, 128.9, 128.2, 122.7, 114.3, 108.9, 107.6, 101.4, 95.6, 87.1, 20.3, 17.8, 17.7, 12.4; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{OSi}$   $[\text{M}-\text{H}]^-$  345.1680, found 345.1682.

**2-((Diisopropyl(phenylethynyl)silyl)ethynyl)-4-methoxyphenol (1l)**

The title compound was prepared by the procedure used for **1b** using 2-(2-ethynyl-4-methoxyphenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran, instead of 2-(2-ethynylphenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran. Pale yellow oil;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.53–7.51 (m, 2H), 7.35–7.26 (m, 3H), 6.89–6.84 (m, 3H), 3.75 (s, 3H), 1.23–1.17 (m, 14H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  152.9, 152.0, 132.2, 128.9, 128.2, 122.6, 118.3, 115.6, 115.2, 109.2, 107.7, 101.2, 95.8, 86.9, 55.9, 17.8, 17.7, 12.4; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{Si}$   $[\text{M}-\text{H}]^-$  361.1629 found 361.1643.

**2-((Diisopropyl(phenylethynyl)silyl)ethynyl)naphthalen-1-ol (1m)**

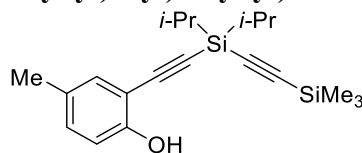
The title compound was prepared by the procedure used for **1b** using 2-((2-ethynyl)naphthalen-1-yl)oxy)tetrahydro-2*H*-pyran, instead of 2-(2-ethynylphenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran. Colorless oil;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  8.24–8.22 (m, 1H) 7.77–7.74 (m, 1H), 7.55–7.49 (m, 4H), 7.38 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 7.35–7.25 (m, 4H), 6.48 (s, 1H), 1.25–1.199 (m, 14H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  155.2, 134.7, 132.3, 128.9, 128.2, 127.61, 127.59, 127.0, 125.8, 123.1, 122.7, 122.4, 120.0, 107.6, 102.5, 101.9, 96.4, 87.1, 17.82, 17.77, 12.5; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{OSi}$   $[\text{M}-\text{H}]^-$  381.1680, found 381.1695.

**2-((Diisopropyl(trimethylsilyl)ethynyl)silyl)ethynyl)phenol (1n)**

The title compound was prepared by the procedure used for **1a** using ((diisopropylsilyl)ethynyl)trimethylsilane<sup>4)</sup> instead of diisopropyl(phenylethynyl)silane. Colorless oil;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.36 (dd,  $J = 7.7, 1.6$  Hz, 1H), 7.28–7.24 (m, 1H) 6.95 (dd,  $J = 8.3, 0.8$  Hz, 1H) 6.86 (td,  $J = 7.5, 1.1$  Hz, 1H) 5.86 (s, 1H), 1.16–1.07 (m, 14H), 0.20 (s, 9H);  $^{13}\text{C}$

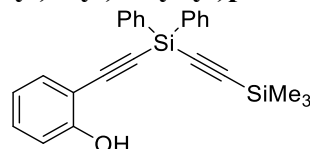
NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  157.5, 131.7, 130.9, 120.2, 117.6, 114.6, 109.3, 106.1, 100.9, 96.1, 17.7, 17.6, 12.2; HRMS (ESI) calcd for C<sub>19</sub>H<sub>27</sub>OSi<sub>2</sub> [M-H]<sup>-</sup> 327.1606 found 311.1635.

### 2-((Diisopropyl(trimethylsilyl)ethynyl)silyl)ethynyl-4-methylphenol (**1o**)



The title compound was prepared by the procedure used for **1b** using ((diisopropylsilyl)ethynyl)trimethylsilane and 2-(2-ethynyl-4-methylphenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran, instead of chlorodiisopropyl(phenylethynyl)silane and 2-(2-ethynylphenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran, respectively. Colorless oil; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  7.17 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.04 (dd, *J* = 8.4, 2.4 Hz, 1H), 6.84 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 5.71 (s, 1H), 2.24 (s, 3H), 1.15–1.10 (m, 14H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  155.4, 131.76, 131.73, 129.4, 117.5, 114.4, 108.9, 106.1, 101.3, 95.6, 20.3, 17.7, 17.6, 12.2, -0.2; HRMS (ESI) calcd for C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>OSi<sub>2</sub> [M-H]<sup>-</sup> 341.1762, found 341.1756.

### 2-((Diphenyl(trimethylsilyl)ethynyl)silyl)ethynylphenol (**1p**)

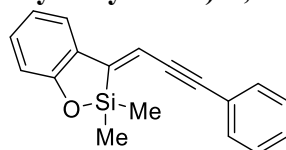


The title compound was prepared by the procedure used for **1b** using ((diphenylsilyl)ethynyl)trimethylsilane<sup>5)</sup> instead of diisopropyl(phenylethynyl)silane. Pale yellow oil; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  7.80–7.78 (m, 4H), 7.45–7.41 (m, 7H), 7.27 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.95 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 6.87 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 5.87 (s, 1H), 0.26–0.25 (m, 9H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  157.8, 134.8, 132.3, 132.0, 131.4, 130.4, 128.2, 120.3, 119.9, 114.9, 108.8, 105.6, 102.7, 96.1, -0.3; HRMS (APCI) calcd for C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>OSi<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup> 397.1444, found 397.1456.

## III. Rhodium-Catalyzed Cycloisomerization

Representative procedure-1 (Table 1-2, **2b**): [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (2.0 mg, 0.0050 mmol) and BIPHEP (2.6 mg, 0.0050 mmol) were dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.0 mL) and the solution was stirred at room temperature for 30 min. H<sub>2</sub> was introduced to the resulting solution in a Schlenk tube. After stirring at room temperature for 30 min, the resulting mixture was concentrated to dryness and dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.5 mL). To the residue was added a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.5 mL) solution of **1b** (33.3 mg, 0.100 mmol) at room temperature. The mixture was stirred at room temperature for 14 h. The resulting solution was concentrated and purified by a preparative TLC (*n*-hexane/Et<sub>2</sub>O = 10:1), which furnished **2b** (29.2 mg, 0.0879 mmol, 88% yield) as a brown oil. The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **4**, the stereochemistry of which was determined by the X-ray crystallographic analysis [See: section V (crystal data of **8**)].

### (*Z*)-2,2-Dimethyl-3-(3-phenylprop-2-yn-1-ylidene)-2,3-dihydrobenzo[*d*][1,2]oxasilole (**2a**)

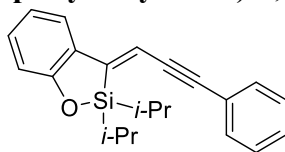


The yield of **2a** was determined by <sup>1</sup>H NMR using 1,4-dimethoxybenzene as an internal standard, since **2a** could not be isolated in a pure form due to its instability on a silica gel. The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **4**.

Brown oil; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  7.50–7.48 (m, 1H), 7.44–7.42 (m, 2H), 7.36–7.33 (m, 2H), 7.22–7.18 (m, 1H), 6.90 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.72 (s, 1H), 0.59 (s, 6H); HRMS (APCI) calcd

for C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>OSi [M-H]<sup>-</sup> 275.0916, found 275.0898.

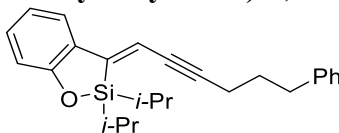
**(Z)-2,2-Diisopropyl-3-(3-phenylprop-2-yn-1-ylidene)-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole (2b)**



Brown oil; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.48 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.44–7.41 (m, 2H), 7.36–7.32 (m, 3H), 7.20–7.16 (m, 1H), 6.92 (d, *J* = 8.1 Hz), 6.88–6.84 (m, 2H), 1.50–1.41 (m, 2H), 1.17 (d, *J* = 7.5 Hz, 6H), 1.15 (d, *J* = 7.4 Hz, 6H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 161.4, 146.2, 131.3, 130.7, 130.3, 128.5, 128.3, 123.4, 120.6, 120.3, 115.4, 112.0, 93.0, 91.5, 17.1, 16.9, 12.6; HRMS (APCI) calcd for C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>OSi [M+H]<sup>+</sup> 333.1669, found 333.1684.

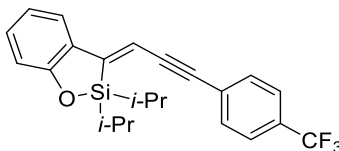
Representative procedure: [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (2.0 mg, 0.0050 mmol) and BIPHEP (2.6 mg, 0.0050 mmol) were dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.0 mL) and the solution was stirred at room temperature for 30 min. H<sub>2</sub> was introduced to the resulting solution in a Schlenk tube. After stirring at room temperature for 30 min, the resulting mixture was concentrated to dryness and dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.5 mL). To the residue was added a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.5 mL) solution of **1c** (37.5 mg, 0.100 mmol) and MeOH (6.00 μL, 0.148 mmol) at room temperature. The mixture was stirred at room temperature for 14 h. The resulting solution was concentrated and purified by a preparative TLC (*n*-hexane/Et<sub>2</sub>O = 10:1), which furnished **2c** (33.3 mg, 0.0888 mmol, 89% yield) as a yellow oil. The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **4**, the stereochemistry of which was determined by the NOESY cross peak, the stereochemistry of which was determined by the X-ray crystallographic analysis [See: section V (crystal data of **8**)].

**(Z)-2,2-Diisopropyl-3-(6-phenylhex-2-yn-1-ylidene)-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole (2c)**

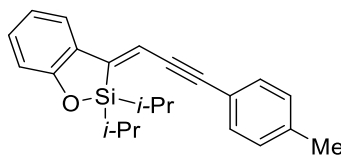


The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **4**. 33.3 mg, 89% yield, yellow oil; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.42 (dd, *J* = 7.6, 1.6 Hz, 1H), 7.31–7.27 (m, 2H), 7.21–7.16 (m, 3H), 7.14–7.12 (m, 1H), 6.89 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.85–6.81 (m, 1H), 6.63 (t, *J* = 2.2 Hz, 1H), 2.74 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 2.39 (td, *J* = 7.2, 2.7 Hz, 2H), 1.87 (quintet, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.40 (septet, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.13–1.10 (m, 12H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 161.1, 144.4, 141.5, 130.2, 130.2, 128.5, 128.4, 126.0, 120.4, 120.1, 115.3, 112.9, 94.0, 82.9, 35.0, 30.2, 19.3, 17.1, 16.9, 12.5; HRMS (APCI) calcd for C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>OSi [M+H]<sup>+</sup> 375.2139, found 375.2134.

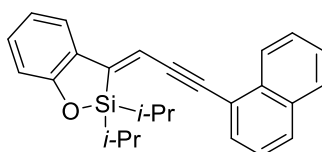
**(Z)-2,2-Diisopropyl-3-(3-(4-(trifluoromethyl)phenyl)prop-2-yn-1-ylidene)-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole (2d)**



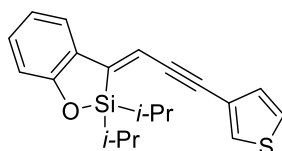
The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **4**. 37.6 mg, 94% yield, brown solid; Mp 53.5–55.2 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.59 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.52–7.47 (m, 3H), 7.22–7.18 (m, 1H), 6.93 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 6.89–6.85 (m, 1H), 6.82 (s, 1H), 1.46 (septet, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.17 (d, *J* = 7.7 Hz, 6H), 1.15 (d, *J* = 7.6 Hz, 6H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 161.6, 148.1, 131.4, 131.2, 130.0, 129.9 (q, *J* = 32.6 Hz), 127.2, 125.4 (q, *J* = 3.8 Hz), 123.9 (q, *J* = 270.5 Hz), 120.8, 120.4, 115.6, 111.1, 93.9, 91.3, 17.1, 16.9, 12.6; HRMS (APCI) calcd for C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>F<sub>3</sub>OSi [M]<sup>+</sup> 400.1465, found 400.1477.

**(Z)-2,2-Diisopropyl-3-(3-(p-tolyl)prop-2-yn-1-ylidene)-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole (2e)**

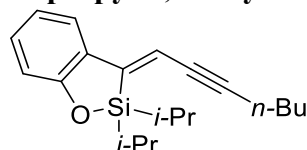
The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **4**. 27.3 mg, 72% yield, brown oil;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.47 (d,  $J = 7.7$ , 1.2 Hz, 1H), 7.32 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.19–7.13 (m, 3H), 6.91 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 6.87–6.83 (m, 2H), 2.36 (s, 3H), 1.46 (septet,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 1.16 (d,  $J = 11.2$  Hz, 6H), 1.15 (d,  $J = 11.1$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  161.4, 145.6, 138.5, 131.2, 130.6, 130.3, 129.2, 120.6, 120.3, 120.2, 115.4, 112.2, 93.3, 90.9, 21.5, 17.1, 16.9, 12.6; HRMS (APCI) calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{OSi}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  347.1826, found 347.1838.

**(Z)-2,2-Diisopropyl-3-(3-(naphthalen-1-yl)prop-2-yn-1-ylidene)-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole (2f)**

The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **4**. 37.3 mg, 92% yield, red solid; Mp 73.0–75.0 °C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  8.36–8.34 (m, 1H), 7.87–7.82 (m, 2H), 7.64 (dd,  $J = 7.1$ , 1.0 Hz, 1H), 7.60–7.51 (m, 3H), 7.45 (dd,  $J = 8.2$ , 7.2 Hz, 1H), 7.22–7.18 (m, 1H), 7.02 (s, 1H), 6.94 (dd,  $J = 8.1$ , 0.7 Hz, 1H), 6.89 (td,  $J = 7.5$ , 1.1 Hz, 1H), 1.55–1.45 (m, 2H), 1.19 (d,  $J = 7.6$  Hz, 6H), 1.17 (d,  $J = 7.5$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  161.5, 146.2, 133.24, 133.16, 130.8, 130.3, 130.1, 128.8, 128.3, 126.7, 126.5, 126.2, 125.3, 121.1, 120.7, 120.3, 115.5, 112.1, 96.2, 91.4, 17.2, 16.9, 12.7; HRMS (APCI) calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{OSi}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  383.1826, found 383.1820.

**(Z)-2,2-Diisopropyl-3-(3-(thiophen-3-yl)prop-2-yn-1-ylidene)-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole (2g)**

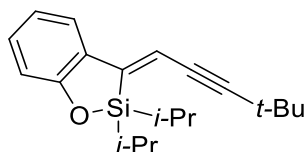
The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **4**. 28.3 mg, 83% yield, yellow oil;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.47 (dd,  $J = 7.6$ , 1.2 Hz, 1H), 7.42 (dd,  $J = 3.0$ , 1.2 Hz, 1H), 7.29 (dd,  $J = 5.0$ , 2.8 Hz, 1H), 7.20–7.16 (m, 1H), 7.10 (dd,  $J = 5.0$ , 1.2 Hz, 1H), 6.91 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 6.86 (dd,  $J = 7.4$ , 2.7 Hz, 1H), 6.80 (s, 1H), 1.45 (septet,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 1.17 (d,  $J = 7.6$  Hz, 6H), 1.14 (d,  $J = 7.6$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  161.4, 146.0, 130.7, 130.3, 129.5, 128.3, 125.6, 122.5, 120.6, 120.3, 115.4, 111.9, 91.1, 88.2, 17.12, 16.9, 12.6; HRMS (APCI) calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{OSSi}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  339.1233, found 339.1237.

**(Z)-3-(Hept-2-yn-1-ylidene)-2,2-diisopropyl-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole (2h)**

The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **4**. 28.8 mg, 92% yield, brown oil;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.41 (dd,  $J = 7.7$ , 1.3 Hz, 1H), 7.15–7.11 (m, 1H), 6.88 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 6.82 (td,  $J = 7.5$ , 0.9 Hz, 1H), 6.61 (t,  $J = 2.2$  Hz, 1H), 2.37 (td,  $J = 6.9$ , 2.2 Hz, 2H), 1.57–1.33 (m, 6H), 1.13–1.04 (m, 12H), 0.93 (t,  $J = 7.2$  Hz, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)

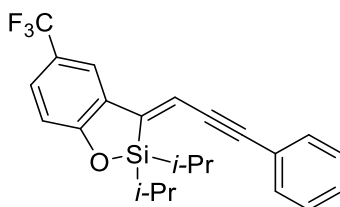
$\delta$  161.1, 144.1, 130.3, 130.1, 120.4, 120.1, 115.2, 113.1, 94.6, 82.4, 30.7, 22.0, 19.5, 17.1, 16.8, 13.6, 12.5; HRMS (APCI) calcd for  $C_{20}H_{29}OSi$   $[M+H]^+$  313.1982, found 313.1993.

**(Z)-3-(4,4-Dimethylpent-2-yn-1-ylidene)-2,2-diisopropyl-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole (2i)**



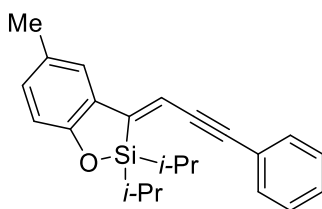
The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **4**. 24.0 mg, 77% yield, yellow oil;  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.40 (dd,  $J = 7.6, 1.2$  Hz, 1H), 7.15–7.11 (m, 1H), 6.88 (dd,  $J = 8.2, 0.8$  Hz, 1H), 6.82 (td,  $J = 7.4, 2.7$  Hz, 1H), 6.63 (s, 1H), 1.40 (septet  $J = 7.5$  Hz, 2H), 1.27 (s, 9H), 1.14 (d,  $J = 7.2$  Hz, 6H), 1.11 (d,  $J = 7.2$  Hz, 6H);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz)  $\delta$  161.1, 143.5, 130.4, 130.1, 120.3, 120.1, 115.3, 113.3, 102.4, 80.9, 30.8, 28.3, 17.2, 16.9, 12.6; HRMS (APCI) calcd for  $C_{20}H_{29}OSi$   $[M+H]^+$  313.1982, found 313.1988.

**(Z)-2,2-Diisopropyl-3-(3-phenylprop-2-yn-1-ylidene)-5-(trifluoromethyl)-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole (2j)**



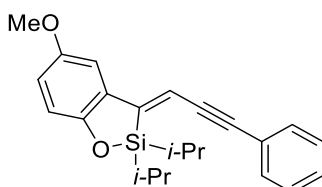
The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **4**. 28.7 mg, 72% yield, yellow solid; Mp 86.0–87.5 °C;  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.72 (s, 1H), 7.43–7.41 (m, 3H), 7.35–7.34 (m, 3H), 6.98 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 6.92 (d,  $J = 1.2$  Hz, 1H), 1.53–1.43 (m, 2H), 1.19–1.13 (m, 12H);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz)  $\delta$  163.66, 163.65, 144.3, 131.4, 130.6, 128.6, 128.5, 127.5 (q,  $J = 3.6$  Hz), 124.5 (q,  $J = 269.8$  Hz), 123.1, 122.7 (q,  $J = 32.2$  Hz), 118.0 (q,  $J = 3.8$  Hz), 115.6, 114.3, 94.2, 90.9, 17.0, 16.8, 12.6; HRMS (APCI) calcd for  $C_{23}H_{24}F_3OSi$   $[M+H]^+$  401.1543, found 417.1524.

**(Z)-2,2-Diisopropyl-5-methyl-3-(3-phenylprop-2-yn-1-ylidene)-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole (2k)**



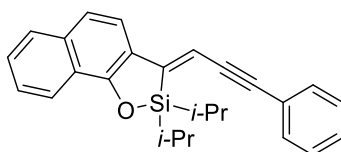
The stereochemistry of the title compound was determined by **4** analogy to **4**. 31.8 mg, 92% yield, brown oil;  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.43–7.41 (m, 2H), 7.36–7.29 (m, 3H), 7.28 (d,  $J = 1.2$  Hz, 1H), 6.99 (dd,  $J = 8.2, 1.6$  Hz, 1H), 6.83–6.80 (m, 2H), 2.29 (s, 3H), 1.45 (septet,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 1.17 (d,  $J = 7.5$  Hz, 6H), 1.14 (d,  $J = 7.4$ , 6H);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz)  $\delta$  159.5, 146.4, 131.6, 131.3, 129.9, 129.4, 128.4, 128.2, 123.5, 120.9, 115.0, 111.6, 92.9, 91.6, 20.8, 17.1, 16.9, 12.6; HRMS (APCI) calcd for  $C_{23}H_{27}OSi$   $[M+H]^+$  347.1826, found 347.1813.

**(Z)-2,2-Diisopropyl-5-methoxy-3-(3-phenylprop-2-yn-1-ylidene)-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole (2l)**



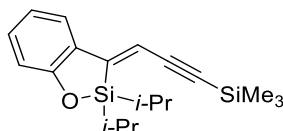
The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **4**. 31.9 mg, 88% yield, brown oil;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.44–7.41 (m, 2H), 7.36–7.31 (m, 3H), 6.99 (d,  $J = 2.8$  Hz, 1H), 6.84 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 6.79–6.76 (m, 2H), 3.78 (s, 3H), 1.45 (septet,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 1.17 (d,  $J = 7.5$  Hz, 6H), 1.14 (d,  $J = 7.4$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  155.9, 153.6, 146.6, 131.3, 130.5, 128.5, 128.3, 123.4, 117.4, 115.7, 112.1, 104.9, 93.2, 91.4, 55.8, 17.1, 16.9, 12.6; HRMS (APCI) calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{Si}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  363.1775, found 363.1789.

**(Z)-2,2-Diisopropyl-3-(3-phenylprop-2-yn-1-ylidene)-2,3-dihydronaphtho[2,1-d][1,2]oxasilole (2m)**



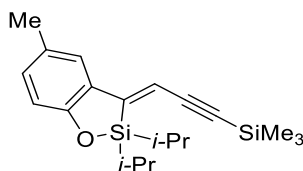
The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **4**. 27.0 mg, 70% yield, brown oil;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  8.24–8.22 (m, 1H), 7.77–7.74 (m, 1H), 7.55 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 7.48–7.42 (m, 4H), 7.37–7.31 (m, 4H), 6.82 (s, 1H), 1.54 (septet,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 1.22–1.18 (m, 12H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  158.2, 147.0, 135.3, 131.2, 128.4, 128.1, 127.8, 126.9, 125.5, 124.54, 124.47, 123.6, 123.1, 120.2, 118.6, 110.5, 92.7, 92.0, 17.2, 16.9, 12.7; HRMS (APCI) calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{OSi}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  383.1826, found 383.1850.

**(Z)-2,2-Diisopropyl-3-(3-(trimethylsilyl)prop-2-yn-1-ylidene)-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole (2n)**

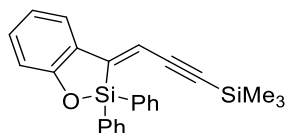


The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **4**. 126 mg, 77% yield, yellow oil;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.41 (dd,  $J = 7.8, 1.2$  Hz, 1H), 7.19–7.15 (m, 1H), 6.90 (dd,  $J = 8.2, 0.7$  Hz, 1H), 6.83 (td,  $J = 7.5, 2.7$  Hz, 1H), 6.60 (s, 1H), 1.42 (septet,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 1.13 (d,  $J = 7.5$  Hz, 6H), 1.11 (d,  $J = 7.4$  Hz, 6H), 0.2 (s, 9H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  161.4, 148.5, 131.0, 129.7, 120.7, 115.5, 110.6, 85.3, 80.8, 17.1, 1.8, 12.4; HRMS (APCI) calcd for  $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{OSi}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  329.1751, found 329.1739.

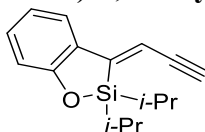
**(Z)-2,2-Diisopropyl-5-methyl-3-(3-(trimethylsilyl)prop-2-yn-1-ylidene)-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole (2o)**



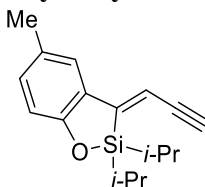
The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **4**. 485 mg, 95% yield, yellow oil;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.21 (d,  $J = 1.2$  Hz, 1H), 6.98 (dd,  $J = 8.2, 1.6$  Hz, 1H), 6.79 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 6.56 (s, 1H), 2.27 (s, 3H), 1.41 (septet,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 1.13 (d,  $J = 7.6$  Hz, 6H), 1.10 (d,  $J = 7.6$  Hz, 6H), 0.20 (s, 9H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  159.4, 147.8, 131.7, 129.7, 129.4, 120.8, 115.0, 111.4, 107.1, 98.1, 20.8, 17.2, 16.9, 12.6, -0.2; HRMS (APCI) calcd for  $\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{OSi}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  343.1908, found 343.1912.

**(Z)-2,2-Diphenyl-3-(3-(trimethylsilyl)prop-2-yn-1-ylidene)-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole (2p)**

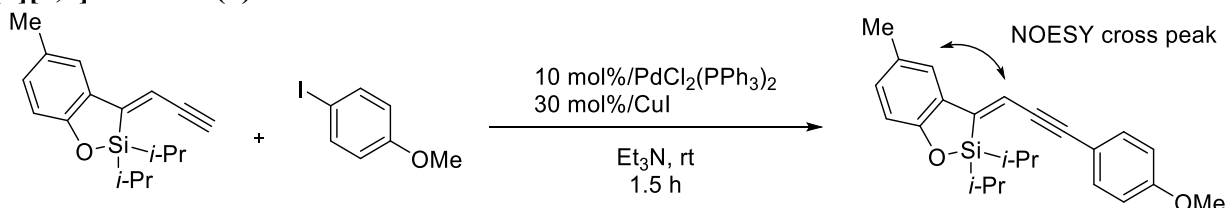
The yield of **2p** was determined by  $^1\text{H}$  NMR using 1,4-dimethoxybenzene as an internal standard, since **2p** could not be isolated in a pure form due to its instability on a silica gel. The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **4**.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.81–7.74 (m, 2H), 7.74–7.72 (m, 1H), 7.66–7.62 (m, 1H), 7.52–7.22 (m, 8H), 7.03 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 6.92 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 6.72 (s, 1H), 0.001 (s, 9H).

**IV. Transformations of Trimethylsilylethynylidene-Benzoxasiloles****(Z)-2,2-Diisopropyl-3-(prop-2-yn-1-ylidene)-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole (2r)**

To a solution of the **2n** in MeOH (1.0 mL) was added a  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (15.7 mg, 0.114 mmol) and stirred at room temperature for 3 h. The reaction was quenched with water and extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  twice. The combined extract was dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and concentrated. The residue was purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane/EtOAc = 50:1) to give **2q** (94.2 mg, 0.367 mmol, 97 % yield) as a brown oil.  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.43 (d,  $J = 7.7$ , 1.3 Hz, 1H), 7.21–7.16 (m, 1H), 6.91 (dd,  $J = 8.1$ , 0.7 Hz, 1H), 6.84 (td,  $J = 7.5$ , 2.7 Hz, 1H), 6.57 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 1.43 (septet,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 1.13 (d,  $J = 1.9$  Hz, 6H), 1.11 (d,  $J = 1.8$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  161.4, 148.5, 131.0, 129.7, 120.7, 120.2, 115.5, 110.6, 85.3, 80.8, 17.1, 16.8, 12.4; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{OSi}$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  257.1356, found 157.1352.

**(Z)-2,2-Diisopropyl-5-methyl-3-(prop-2-yn-1-ylidene)-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole (2s)**

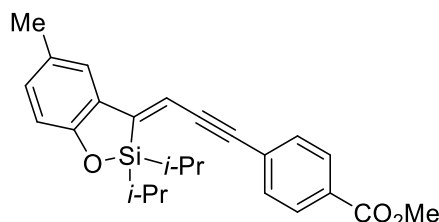
The title compound was prepared from **2o** by the procedure used for **2r**. 422 mg, 87% yield, yellow oil;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.23 (d,  $J = 1.6$  Hz, 1H), 7.00 (dd,  $J = 8.2$ , 2.0 Hz, 1H), 6.80 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 6.54 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 3.13 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 1.42 (septet,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 1.12 (d,  $J = 2.4$  Hz, 6H), 1.10 (d,  $J = 2.0$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  159.4, 148.7, 131.9, 129.4, 120.9, 115.1, 110.2, 85.5, 80.6, 20.8, 17.2, 16.8, 12.5; HRMS (APCI) calcd for  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{OSi}$  [ $\text{M}+\text{H}$ ] $^+$  271.1513, found 271.15191.

**(Z)-2,2-Diisopropyl-3-(3-(4-methoxyphenyl)prop-2-yn-1-ylidene)-5-methyl-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole (4)**

To a Schlenk tube vessel charged with  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (7.0 mg, 0.00997 mmol) and  $\text{CuI}$  (5.7 mg, 0.0299 mmol), a solution of **2s** (32.4 mg, 0.120 mmol) and 4-iodoanisole (23.4 mg, 0.100 mmol) in  $\text{Et}_3\text{N}$  (2.0 mL) was added. After stirring for 1.5 h at room temperature, the reaction mixture was

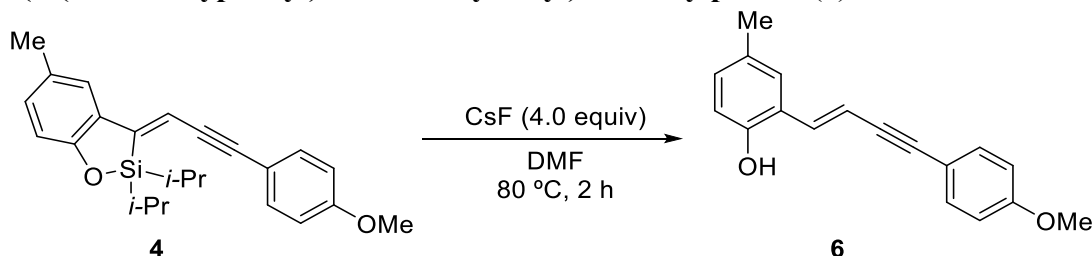
filtered and washed with ether, and the filtrate was concentrated. The residue was purified by a preparative TLC (*n*-hexane / Et<sub>2</sub>O = 20:1) to give **4** (28.8 mg, 0.0764 mmol, 76% yield). The stereochemistry the title compound was determined by the NOESY experiment. Red oil; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.36 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.27 (s, 1H), 6.98 (dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, 1H), 6.87 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.82–6.79 (m, 2H), 3.82 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 1.44 (septet, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.16 (d, *J* = 7.5 Hz, 6H), 1.13 (d, *J* = 7.2 Hz, 6H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 159.7, 159.3, 145.2, 132.7, 131.3, 130.1, 129.4, 120.8, 115.6, 115.0, 114.2, 112.0, 93.0, 90.5, 55.3, 20.8, 17.2, 16.9, 12.6; HRMS (APCI) calcd for C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>Si [M+H]<sup>+</sup> 377.1931, found 377.1944.

**Methyl(*Z*)-4-(3-(2,2-Diisopropyl-5-methylbenzo[*d*][1,2]oxasilol-3(*2H*)-ylidene)prop-1-yn-1-yl)benzoate (**5**)**



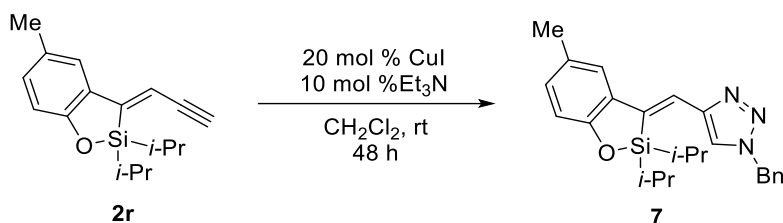
The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **4**. 35.8 mg, 88% yield, yellow solid; Mp 85.6–86.0 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 8.00 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.47 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.29 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 7.01 (dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, 1H), 6.83 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.80 (s, 1H), 3.92 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 1.45 (septet, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.16 (d, *J* = 7.6 Hz, 6H), 1.14 (d, *J* = 7.2 Hz, 6H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 166.5, 159.6, 148.1, 132.0, 131.1, 129.7, 129.6, 129.5, 129.4, 128.1, 121.0, 115.1, 110.8, 94.6, 92.0, 52.2, 20.8, 17.1, 16.9, 12.6; HRMS (APCI) calcd for C<sub>25</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>Si [M+H]<sup>+</sup> 405.1880, found 405.1893.

**(*E*)-2-(4-(4-Methoxyphenyl)but-1-en-3-yn-1-yl)-4-methylphenol (**6**)**



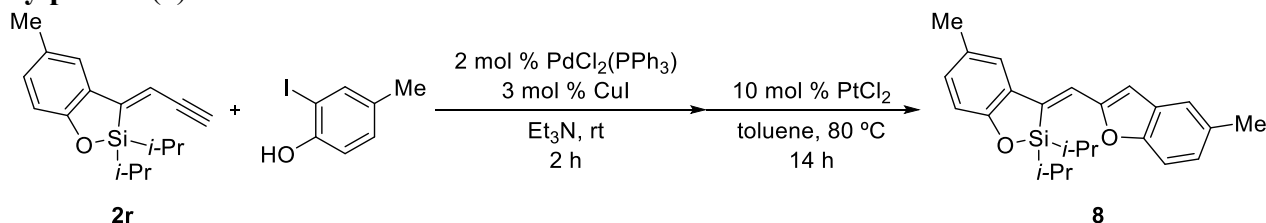
To the solution of **4** (37.7 mg, 0.100 mmol) was added CsF (60.8 mg, 0.0400 mmol) in DMF (0.3 mL) and the solution was stirred at 80 °C for 2 h. The reaction was quenched with water and extracted with Et<sub>2</sub>O. The organic layer was washed with water three times, dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered, and concentrated. The residue was purified by a column chromatography (*n*-hexane/EtOAc = 2:1) to give **6** (23.9 mg, 0.0904 mmol, 90% yield). Brownish solid; Mp 119.0–120.0 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.41 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.22–7.18 (m, 1H), 6.95 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 6.86 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 6.67 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.43 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 4.83 (s, 1H), 3.82 (s, 3H), 2.28 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 159.5, 150.9, 135.3, 132.9, 130.2, 130.0, 127.4, 123.5, 115.9, 115.7, 114.0, 109.4, 91.5, 88.2, 55.3, 20.5; HRMS (ESI) calcd for C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub> [M-H]<sup>-</sup> 263.1078, found 263.1073.

**(*Z*)-1-benzyl-4-((2,2-diisopropyl-5-methylbenzo[*d*][1,2]oxasilol-3(*2H*)-ylidene)methyl)-1H-1,2,3-triazole (**7**)**



To a screw cap vial charged with **2s** (27.1 mg, 0.100 mmol), a solution of CuI (3.8 mg, 0.200 mmol), Et<sub>3</sub>N (1.4 μL, 0.01 mmol) and benzyl azide solution of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.5 M, 280 μL, 0.14 mmol) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.0 mL) were added. The solution was stirred at room temperature for 48 h. The resulting mixture was diluted with Et<sub>2</sub>O, filtered through a silica gel pad, washed with Et<sub>2</sub>O, and concentrated. The residue was purified by a preparative TLC (*n*-hexane / CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 1:1) to give **7** (34.3 mg, 0.0850 mmol, 85% yield). The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **4**. Brownish solid; Mp 157.3–158.1 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.42–7.37 (m, 2H), 7.34 (s, 1H), 7.32 (s, 1H), 7.29–7.25 (m, 3H), 6.95 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 6.83 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 5.51 (s, 2H), 2.28 (s, 3H), 1.61 (septet, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.14 (d, *J* = 7.6 Hz, 6H), 0.94 (d, *J* = 7.2 Hz, 6H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 160.3, 146.9, 136.1, 134.5, 130.5, 129.7, 129.2, 128.8, 128.2, 128.0, 121.1, 120.3, 118.2, 114.6, 54.2, 20.8, 18.0, 17.7, 13.3; HRMS (ESI) calcd for C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>ON<sub>3</sub>Si [M+H]<sup>+</sup> 404.2153, found 404.2141.

**(Z)-2-(3-(2,2-Diisopropyl-5-methylbenzo[d][1,2]oxasilol-3(2*H*)-ylidene)prop-1-yn-1-yl)-4-methylphenol (**8**)**



To a screw cap vial charged with **2s** (56.8 mg, 0.210 mmol), a solution of PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (2.8 mg, 0.00399 mmol) and CuI (5.7 mg, 0.0121 mmol), and 2-iodocresole (46.8 mg, 0.200 mmol) in Et<sub>3</sub>N (2.0 mL) was added. After stirring for 2 h at room temperature, the reaction mixture was filtered and washed with *n*-hexane, and the filtrate was concentrated. The residue was roughly purified by a preparative TLC (*n*-hexane / Et<sub>2</sub>O = 6:1) to give the crude coupling product.

To a screw cap vial charged with the crude product, a solution of PtCl<sub>2</sub> (5.3 mg, 0.020 mmol) in toluene (2.0 mL) was added. After stirring for 14 h at 80 °C, the reaction mixture was concentrated. The residue was purified by a preparative TLC (*n*-hexane / Et<sub>2</sub>O = 6:1) to give **8** (40.9 mg, 0.109 mmol, 54% yield). Yellow solid; Mp 111.6–113.4 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.44 (s, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.34 (s, 1H), 7.30 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.09 (dd, *J* = 8.4, 1.2 Hz, 1H), 6.98 (dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, 1H), 6.85 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.61 (s, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 1.54 (septet, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.17 (d, *J* = 7.2 Hz, 6H), 0.97 (d, *J* = 7.6 Hz, 6H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 159.9, 156.2, 153.0, 134.5, 132.8, 130.8, 130.2, 129.6, 129.0, 126.0, 121.1, 121.0, 119.8, 114.7, 110.1, 105.6, 21.3, 20.9, 17.6, 17.4, 13.6; HRMS (APCI) calcd for C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>Si [M+H]<sup>+</sup> 377.1931, found 377.1926.

## V. Crystal Data of 8

Table S1.1. Crystal data and data collection parameters of 8.

|   | 8   |
|---|---|
| formula   | C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> Si                 |
| formula Weight                                      | 376.55  |
| crystal system                                      | <i>monoclinic</i>   |
| space group   | <i>P2<sub>1</sub>/n</i>   |
| <i>a</i> (Å)  | 8.1457(10)  |
| <i>b</i> (Å)  | 14.2390(17)   |
| <i>c</i> (Å)  | 18.3831(18)   |
| $\alpha$ (deg)                                      | -   |
| $\beta$ (deg)                                       | 91.127(10)  |
| $\gamma$ (deg)                                      | -   |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )                          | 2131.8(4)   |
| <i>Z</i>  | 4   |
| <i>d</i> <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )       | 1.173   |
| $\mu$ (Cu K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )          | 0.125   |
| <i>F</i> <sub>000</sub>                             | 808.0   |
| Crystal size (mm <sup>3</sup> )                     | 203   |
| Temperature (K)                                     | 0.45 x 0.4 x 0.3  |
| $\theta$ range (deg)                                | 2.638 to 30.559   |
| index ranges  | -11 ≤ <i>h</i> ≤ 10<br>-20 ≤ <i>k</i> ≤ 20<br>-25 ≤ <i>l</i> ≤ 26 |
| no. of reflections measured                         | 19259   |
| unique data (Rint)                                  | 6269 (0.0367)   |
| data / restraints / parameters                      | 6269 / 0 / 250  |
| <i>R</i> 1 [ <i>I</i> > 2.0 $\sigma$ ( <i>I</i> )]  | 0.0462  |
| <i>wR</i> 2 [ <i>I</i> > 2.0 $\sigma$ ( <i>I</i> )] | 0.1138  |
| <i>R</i> 1 (all data)                               | 0.0741  |
| <i>wR</i> 2 (all data)                              | 0.1138  |
| GOF on <i>F</i> <sup>2</sup>                        | 1.048   |
| $\Delta\rho$ , e Å <sup>-3</sup>                    | 0.27, -0.26   |

## VI. References

- (1) Crisp, G. T.; Bubner, T. P. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 11881.
- (2) Hoffmann, F.; Wagler, J.; Roewer, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 1133.
- (3) Petit, M.; Chouraqui, G.; Aubert, C.; Malacria, M. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2037.
- (4) Hua, Y.; Jung, S.; Roh, J.; Jeon, J. *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 4661.
- (5) Sakada, H.; Yabe-Yoshida, M.; Oike, H.; Kabuto, C. *Organometallics* **2010**, *29*, 4115.

## Chapter 2

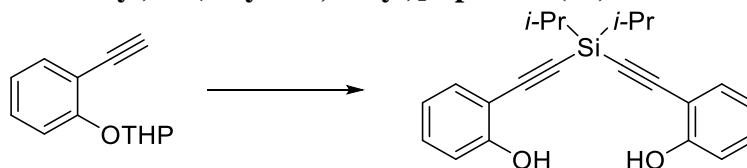
## Experimental Section

## I. General

Anhydrous  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (041-32345) was obtained from Wako, and used as received. Solvents for the synthesis of substrates were dried over Molecular Sieves 4A (Wako) prior to use.  $\text{H}_8$ -binap and segphos were obtained from Takasago International Corporation. All other reagents were obtained from commercial sources and used as received.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR data were collected on a Bruker AVANCE III HD 400 (400 MHz) at ambient temperature unless otherwise noted. HRMS data were obtained on a Bruker micrOTOF Focus II. A single crystal X-ray diffraction measurement was made on XtaLAB mini II diffractometer using graphite monochromated Mo- $\text{K}\alpha$  radiation. All reactions were carried out under nitrogen or argon with magnetic stirring.

## II. Synthesis of Bis(2-ethynylphenol)silanes (Scheme 2.13, 14)

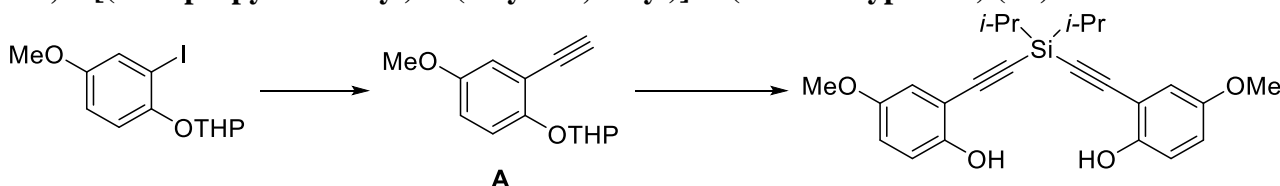
## 2,2'-[(Diisopropylsilanediyl)bis(ethyne-2,1-diyl)]diphenol (9a)



To a solution of 2-(2-ethynylphenoxy)tetrahydro-2H-pyran<sup>1)</sup> (1.48 g, 7.31 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (30 mL) was added a solution of *n*-butyllithium in *n*-hexane (4.66 mL, 1.55 M, 7.23 mmol) at 0 °C. The mixture was warmed to room temperature and stirred for 1 hour. To the resulting mixture was added a solution of dichlorodiisopropylsilane (0.644 g, 3.48 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (2.0 mL) at 0 °C and the mixture was warmed to room temperature. After stirring at room temperature overnight, the reaction was quenched with water and extracted with *n*-hexane. The organic layer was dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered, and concentrated. The residue was roughly purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane/ $\text{EtOAc}$  = 20:1) to give the crude product. To a solution of this crude product in MeOH (5.0 mL) was added pyridinium *p*-toluenesulfonate (0.302 g, 1.20 mmol) and stirred overnight at room temperature. After evaporation of MeOH, the reaction was quenched with water and extracted with *n*-hexane. The combined extract was dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and concentrated. The residue was purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane/ $\text{EtOAc}$  = 2:1) to give **9a** (0.951 g, 2.73 mmol, 79 % yield) as a colorless oil.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.39 (dd,  $J$  = 7.7, 1.6 Hz, 2H), 7.30–7.28 (m, 2H), 6.96 (dd,  $J$  = 8.3, 0.7 Hz, 2H), 6.88 (td,  $J$  = 7.5, 1.0 Hz, 2H), 5.81 (s, 2H), 1.20 (s, 14H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  157.5, 131.9, 131.2, 120.3, 114.8, 109.0, 101.7, 95.2, 17.8, 12.3; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Si}$  [ $\text{M}-\text{H}$ ]<sup>-</sup> 347.1473, found 347.1490.

## 2,2'-[(Diisopropylsilanediyl)bis(ethyne-2,1-diyl)]bis(4-methoxyphenol) (9b)



To a mixture of  $\text{Et}_3\text{N}$  (25.0 mL),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (16.0 mg, 0.0228 mmol), and  $\text{CuI}$  (13.0 mg, 0.0708

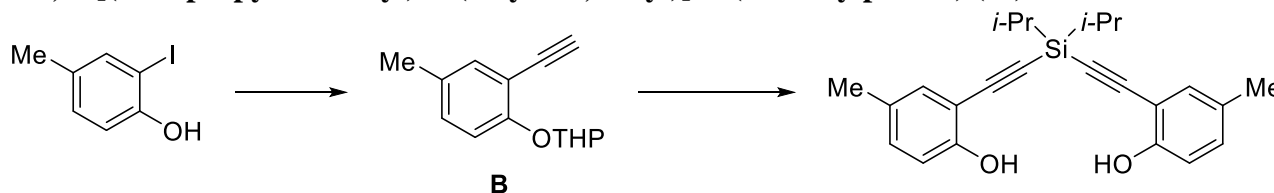
mmol) was added a solution of 2-(2-iodo-4-methoxyphenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran<sup>2)</sup> (7.61 g, 22.8 mmol) and trimethylsilylacetylene (3.36 g, 34.2 mmol) in Et<sub>3</sub>N (5.0 mL). After stirring overnight at room temperature, the reaction mixture was filtered and washed with *n*-hexane, and the filtrate was concentrated. The residue was roughly purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane/EtOAc = 20:1) to give the crude product. To a solution of thus obtained crude product in MeOH (5.0 mL) was added potassium carbonate (0.630 g, 4.56 mmol) and stirred overnight at room temperature. After evaporation of MeOH, the reaction was quenched with water and extracted with *n*-hexane. The combined extract was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and concentrated. The residue was purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane/EtOAc = 10:1) give 2-(2-ethynyl-4-methoxyphenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**A**, 3.18 g, 13.7 mmol, 60% yield) as a yellowish oil.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.10 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H), 7.08 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 6.79 (dd, *J* = 9.0, 3.0 Hz, 1H), 5.35 (t, *J* = 3.0 Hz, 1H), 3.99–3.93 (m, 1H), 3.75 (s, 3H), 3.30 (s, 1H), 3.62–3.57 (m, 1H), 2.17–1.60 (m, 6H).

The title compound was prepared by the procedure used for **9a** using thus obtained **A** instead of 2-(2-ethynylphenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran.

Colorless solid; mp 114.0–114.2 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 6.92–6.91 (m, 2H), 6.901–6.898 (m, 4H), 5.52 (s, 2H), 3.79 (s, 6H), 1.23 (s, 14H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 153.0, 151.9, 118.5, 115.7, 115.3, 108.9, 101.9, 95.0, 55.9, 17.8, 12.3; HRMS (ESI) calcd for C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>Si [M–H]<sup>–</sup> 407.1684, found 407.1684.

### 2,2'-[(Diisopropylsilanediyl)bis(ethyne-2,1-diyl)]bis(4-methylphenol) (**8c**)



To a round bottomed flask, 2-iodo-4-methylphenol<sup>3)</sup> (5.62 g, 24.0 mmol), pyridinium *p*-toluenesulfonate (1.21 g, 4.80 mmol), 3,4-dihydro-2*H*-pyran (8.70 g, 96.0 mmol) were added and stirred for 3 hours at room temperature. To the reaction mixture, *n*-hexane was added and the precipitate was filtrated. The solution was evaporated and vacuumed to give a crude THP-protected iodophenol. To a mixture of Et<sub>3</sub>N (25.0 mL), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (8.4 mg, 0.012 mmol), and CuI (6.9 mg, 0.036 mmol) was added a solution of the crude THP-protected iodophenol and trimethylsilylacetylene (3.54 g, 36.0 mmol) in Et<sub>3</sub>N (5.0 mL). After stirring overnight at room temperature, the reaction mixture was filtered and washed with *n*-hexane, and the filtrate was concentrated. The residue was roughly purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane/EtOAc = 20:1) to give the crude product. To a solution of this crude product in MeOH (5.0 mL) was added potassium carbonate (0.663 g, 4.80 mmol) and stirred overnight at room temperature. After evaporation of MeOH, the reaction was quenched with water and extracted with *n*-hexane. The combined extract was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and concentrated. The residue was purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane/EtOAc = 50:1) give 2-(2-ethynyl-4-methylphenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**B**, 2.33 g, 10.8 mmol, 45% yield) as a colorless solid.

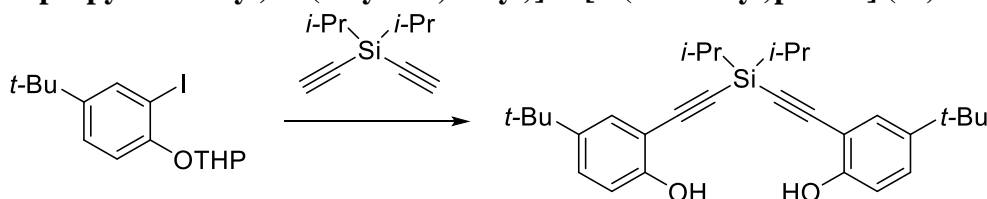
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.27 (s, 1H), 7.08 (dd, *J* = 8.5, 1.8 Hz, 1H), 7.01 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 5.49 (t, *J* = 2.9 Hz, 1H), 3.99–3.93 (m, 1H), 3.61–3.56 (m, 1H), 3.21 (s, 1H), 2.26 (s, 3H), 2.13–1.58 (m, 6H).

The title compound was prepared by the procedure used for **9a** using **B** instead of 2-(2-ethynylphenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran.

Pale yellow oil; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.20 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 7.08–7.06 (m, 2H), 6.85 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 5.66 (s, 2H), 2.25 (s, 6H), 1.19 (s, 14H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 155.4, 131.9, 129.6, 114.5, 108.7, 101.9, 94.8, 20.3, 17.8, 12.3; HRMS (ESI) calcd for C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>Si [M–H]<sup>–</sup>

375.1786, found 375.1778.

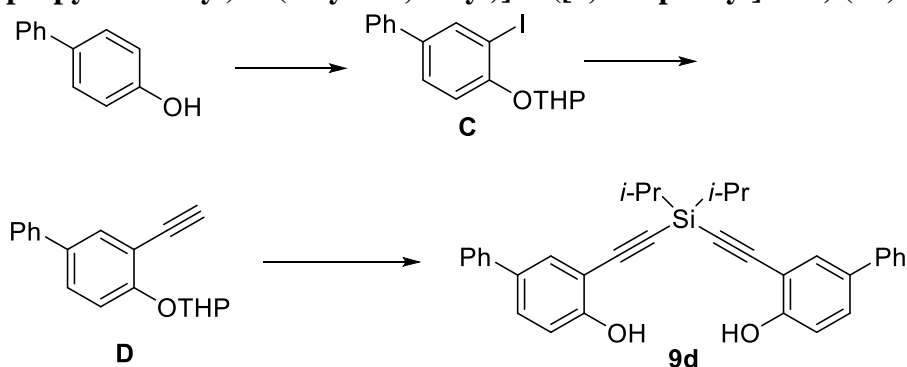
### 2,2'-[(Diisopropylsilanediyl)bis(ethyne-2,1-diyl)]bis[4-(tert-butyl)phenol] (9c)



To a mixture of Et<sub>3</sub>N (25.0 mL), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (14.0 mg, 0.0199 mmol), CuI (11.4 mg, 0.0598 mmol) was added a solution of diethynyldiisopropylsilane<sup>4)</sup> (0.329 g, 2.00 mmol) and 2-(4-(tert-butyl)-2-iodophenoxy)tetrahydro-2H-pyran<sup>1)</sup> in Et<sub>3</sub>N (5.0 mL). After stirring overnight at room temperature, the reaction mixture was filtered and washed with *n*-hexane, and the filtrate was concentrated. The residue was roughly purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane/EtOAc = 20:1) to give the crude product. To a solution of this crude product in MeOH (5.0 mL) was added pyridinium *p*-toluenesulfonate (0.201 g, 0.800 mmol) and stirred overnight at room temperature. After evaporation of MeOH, the reaction was quenched with water and extracted with *n*-hexane. The combined extract was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and concentrated. The residue was purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane/EtOAc = 20:1) and partially purified by GPC to give **9c** (0.368 g, 0.799 mmol, 40 % yield) as a colorless oil.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.38 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 7.31 (dd, *J* = 8.6, 2.5 Hz, 2H), 6.89 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 5.69 (s, 2H), 1.29 (s, 18H), 1.21 (s, 14H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 155.3, 143.1, 128.5, 128.4, 114.3, 108.3, 102.3, 94.6, 34.1, 31.4, 17.8, 12.3; HRMS (ESI) calcd for C<sub>30</sub>H<sub>39</sub>O<sub>2</sub>Si [M-H]<sup>-</sup> 459.2725, found 459.2737.

### 3,3''-[(Diisopropylsilanediyl)bis(ethyne-2,1-diyl)]bis([1,1'-biphenyl]-4-ol) (9d)



To a mixture of 4-phenylphenol (2.55 g, 15.0 mmol) and 3,4-dihydro-2H-pyran (5.05 g, 60.0 mmol), pyridinium *p*-toluenesulfonate (1.13 g, 4.50 mmol) was added and stirred for 3 hours at room temperature. To the reaction mixture, *n*-hexane was added and the precipitate was filtrated. The solution was concentrated to give crude product of 2-([1,1'-biphenyl]-4-yloxy)tetrahydro-2H-pyran. To a mixture of crude product of 2-([1,1'-biphenyl]-4-yloxy)tetrahydro-2H-pyran in Et<sub>2</sub>O (30 mL) were added a solution of *n*-butyllithium in *n*-hexane (19.0 mL, 1.55 M, 29.5 mmol) and TMEDA (3.49 g, 30.0 mmol) at -78 °C. The mixture was warmed to room temperature and stirred for 1 hour. To the resulting mixture was added Iodine (5.78 g, 22.5 mmol) at -78 °C and the mixture was warmed to room temperature. After stirring at room temperature overnight, the reaction was quenched with saturated aqueous Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and extracted with Et<sub>2</sub>O. The organic layer was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered, and concentrated. The residue was purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane/EtOAc = 10:1) to give 2-((3-iodo-[1,1'-biphenyl]-4-yl)oxy)tetrahydro-2H-pyran (**C**) as a colorless solid (**C**, 4.73 g, 12.5 mmol, 83% yield).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 8.00 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 7.53–7.48 (m, 3H), 7.41 (t, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.34–7.30 (m, 1H), 7.13 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 5.58 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H), 3.90 (td, *J* = 11.1, 2.8 Hz,

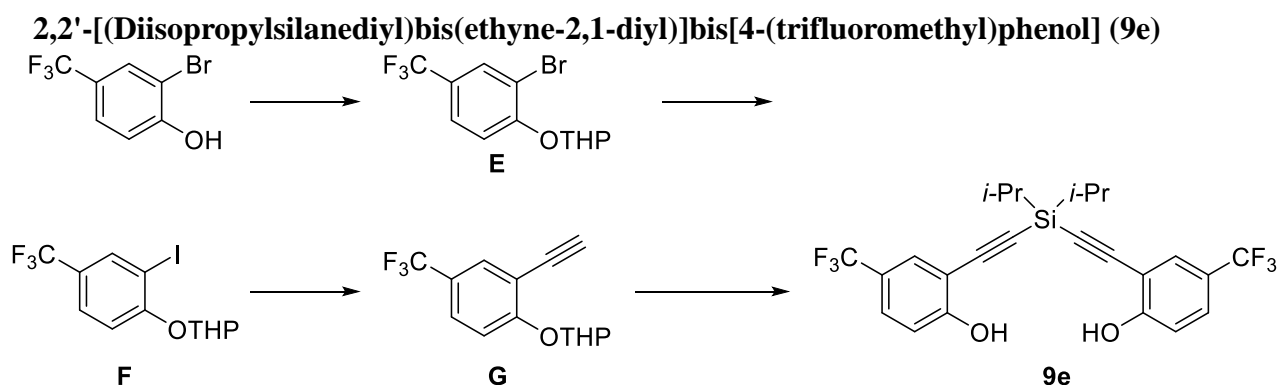
1H), 3.65–3.60 (m, 1H), 2.24–2.22 (m, 1H), 2.04–1.99 (m, 1H), 1.93–1.85 (m, 1H), 1.81–1.63 (m, 3H).

2-[(3-Ethynyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)oxy]tetrahydro-2*H*-pyran (**D**) was prepared by the procedure used for **1b** using **C** instead of 2-(2-iodo-4-methoxyphenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.70 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.55–7.49 (m, 3H), 7.43–7.39 (m, 2H), 7.34–7.30 (m, 1H), 7.19 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 5.59 (t, *J* = 2.8 Hz, 1H), 4.00–3.94 (m, 1H), 3.65–3.60 (m, 1H), 3.27 (s, 1H), 2.18–2.07 (m, 1H), 2.03–1.97 (m, 1H), 1.94–1.85 (m, 1H), 1.78–1.62 (m, 3H).

The title compound (**9d**) was prepared by the procedure used for **9a** using **D** instead of 2-(2-ethynylphenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran.

Colorless solid; mp 80.3–81.3 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.63 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 7.54–7.50 (m, 6H), 7.43–7.39 (m, 4H), 7.33–7.29 (m, 2H), 7.04 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 5.86 (s, 2H), 1.23 (s, 14H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 156.9, 139.9, 133.8, 130.4, 130.0, 128.8, 127.1, 126.7, 115.2, 109.4, 101.7, 95.3, 17.8, 12.3; HRMS (ESI) calcd for C<sub>34</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub>Si [M–H]<sup>–</sup> 499.2099, found 499.2096.



To a mixture of 2-bromo-4-(trifluoromethyl)phenol (3.30 g, 13.7 mmol) and 3,4-dihydro-2*H*-pyran (4.61 g, 74.3 mmol), pyridinium *p*-toluenesulfonate (0.689 g, 2.74 mmol) was added and stirred for a few hours at room temperature. The reaction mixture was directly charged on a silica gel column chromatography and purified (*n*-hexane/EtOAc = 10:1) give 2-(2-bromo-4-(trifluoromethyl)phenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**E**, 2.86 g, 8.82 mmol, 64% yield) as a yellowish oil.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 8.01 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 7.55–7.52 (m, 1H), 7.13 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 5.61 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H), 3.79 (td, *J* = 11.2, 2.8 Hz, 1H), 3.65–3.59 (m, 1H), 2.20–1.61 (m, 6H).

To a solution of 2-(2-bromo-4-(trifluoromethyl)phenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**E**, 2.86 g, 8.82 mmol) in Et<sub>2</sub>O (20 mL) was added a solution of *n*-butyllithium in *n*-hexane (6.50 mL, 1.55 M, 16.4 mmol) at –78 °C. The mixture was warmed to room temperature and stirred for 1 hour. To the resulting mixture was added Iodine (2.91 g, 11.3 mmol) at –78 °C and the mixture was warmed to room temperature. After stirring at room temperature overnight, the reaction was quenched with Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>aq and extracted with Et<sub>2</sub>O. The organic layer was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered, and concentrated. The residue was purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane/EtOAc = 50:1) to give 2-(2-iodo-4-(trifluoromethyl)phenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran as a yellow oil (**F**, 3.28 g, 8.80 mmol, >99% yield).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.80 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.51–7.48 (m, 1H), 7.22 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 5.597 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H), 3.82 (td, *J* = 11.1, 2.9 Hz, 1H), 3.69–3.60 (m, 1H), 2.17–2.02 (m, 1H), 2.05–1.98 (m, 1H), 1.93–1.85 (m, 1H), 1.80–1.62 (m, 3H).

2-(2-Ethynyl-4-(trifluoromethyl)phenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**G**) was prepared by the procedure used for **1b** using **F** instead of 2-(2-iodo-4-methoxyphenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran.

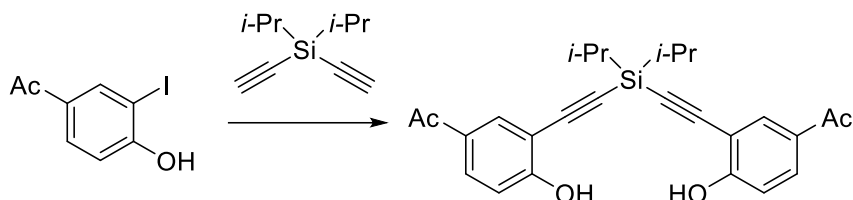
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.71 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 7.52 (dd, *J* = 8.8, 1.9 Hz, 1H), 7.21 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 5.603 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H), 3.86 (td, *J* = 11.1, 2.9 Hz, 1H), 3.64–3.59 (m, 1H), 3.29 (s, 1H), 2.15–1.54 (m, 6H).

The title compound (**9e**) was prepared by the procedure used for **9a** using **G** instead of

2-(2-ethynylphenoxy)tetrahydro-2H-pyran.

Yellowish oil;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.67 (d,  $J = 2.1$  Hz, 2H), 7.55–7.52 (m, 2H), 7.06 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 6.09 (s, 2H), 1.26–1.18 (m, 14H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  159.8, 129.5 (q,  $J = 3.8$  Hz), 128.2 (q,  $J = 3.6$  Hz), 123.8 (q,  $J = 271.5$  Hz), 123.2 (q,  $J = 33.3$  Hz), 115.4, 109.5, 100.3, 96.5, 17.8, 12.2; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{F}_6\text{O}_2\text{Si}$   $[\text{M}-\text{H}]^-$  483.1220, found 483.1262.

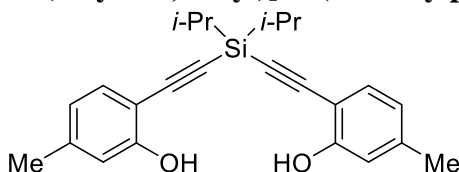
**1,1'-[(Diisopropylsilanediyl)bis(ethyne-2,1-diyl)]bis(4-hydroxy-3,1-phenylene)}bis(ethan-1-one) (9f)**



To a round bottomed flask, 1-(4-hydroxy-3-iodophenyl)ethan-1-one<sup>5)</sup> (0.810 g, 3.09 mmol), pyridinium *p*-toluenesulfonate (0.233 g, 0.927 mmol), 3,4-dihydro-2H-pyran (1.04 g, 12.4 mmol) were added and stirred for a few hours at room temperature. To the reaction mixture, *n*-hexane was added and the precipitate that formed was filtrated. The solution was evaporated and vacuumed to give crude THP-protected iodophenol. To a mixture of  $\text{Et}_3\text{N}$  (25.0 mL),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (5.3 mg, 0.0076 mmol), and  $\text{CuI}$  (4.3 mg, 0.023 mmol) was added a solution of diethynyldiisopropylsilane<sup>4)</sup> (0.493 g, 3.00 mmol) and the obtained crude THP-protected iodophenol in  $\text{Et}_3\text{N}$  (5.0 mL) was added. After stirring overnight at room temperature, the reaction mixture was filtered and washed with *n*-hexane, and the filtrate was concentrated. The residue was roughly purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane/ $\text{EtOAc} = 20:1$ ) to give the crude product. To a solution of this crude product in  $\text{MeOH}$  (5.0 mL) was added pyridinium *p*-toluenesulfonate (0.302 g, 1.20 mmol) and stirred overnight at room temperature. After evaporation of  $\text{MeOH}$ , the reaction was quenched with water and extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The combined extract was dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and concentrated. The residue was purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane/ $\text{EtOAc} = 20:1$ ) to give **9f** (0.122 g, 0.283 mmol, 9% yield) as a colorless solid.

Mp 153 °C (dec.);  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  8.04 (d,  $J = 2.2$  Hz, 2H), 7.93 (dd,  $J = 8.7, 2.2$  Hz, 2H), 7.03 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 6.27 (s, 2H), 2.56 (s, 6H), 1.27–1.197 (m, 14H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  195.9, 161.1, 133.1, 131.7, 130.3, 115.0, 109.3, 100.6, 96.1, 26.3, 17.8, 12.2; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{Si}$   $[\text{M}-\text{H}]^-$  431.1684, found 431.1697.

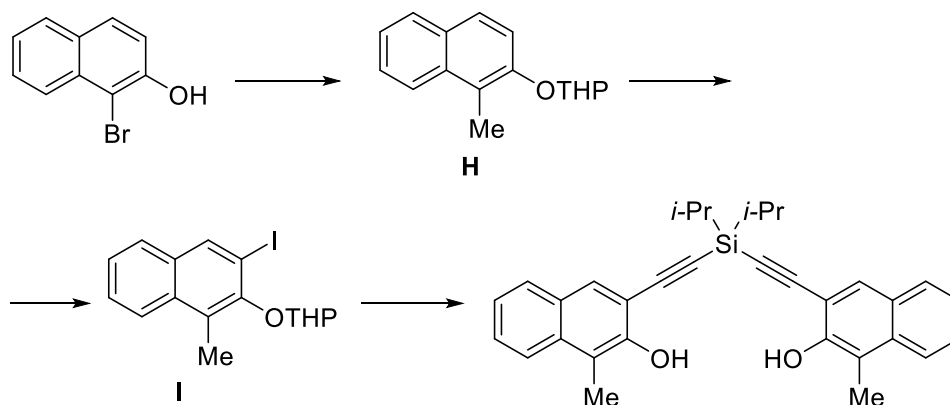
**6,6'-[(Diisopropylsilanediyl)bis(ethyne-2,1-diyl)]bis(3-methylphenol) (9g)**



The title compound was prepared from according to procedure for **9f** using 2-iodo-5-methylphenol<sup>6)</sup> instead of 1-(4-hydroxy-3-iodophenyl)ethan-1-one.

Colorless solid; mp 61.0–61.6 °C;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.27 (d,  $J = 7.9$  Hz, 2H), 6.78 (s, 2H), 6.69 (dd,  $J = 7.8, 0.8$  Hz, 2H), 5.76 (s, 2H), 2.32 (s, 6H), 1.19 (s, 14H);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  157.4, 142.0, 131.6, 121.3, 115.3, 106.1, 101.9, 94.6, 21.7, 17.8, 12.3; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{Si}$   $[\text{M}-\text{H}]^-$  375.1786, found 375.1819.

**3,3'-[(Diisopropylsilanediyl)bis(ethyne-2,1-diyl)]bis(naphthalen-2-ol) (9h)**



To a mixture of 1-bromo-2-naphthol (3.35 g, 15.0 mmol) and 3,4-dihydro-2*H*-pyran (5.05 g, 60.0 mmol), pyridinium *p*-toluenesulfonate (1.13 g, 4.50 mmol) was added and stirred for a few hours at room temperature. To the reaction mixture, *n*-hexane was added and the precipitate that formed was filtrated. The solution was evaporated and vacuumed to give crude product of 2-([1,1'-biphenyl]-4-yloxy)tetrahydro-2*H*-pyran. To a mixture of crude product of 2-((1-methylnaphthalen-2-yl)oxy)tetrahydro-2*H*-pyran in Et<sub>2</sub>O (30 mL) were added a solution of *n*-butyllithium in *n*-hexane (19.0 mL, 1.55 M, 29.5 mmol) at 0 °C. The mixture was warmed to room temperature and stirred for 1 hour. To the resulting mixture was added iodomethane (2.55 g, 19.5 mmol) at 0 °C and the mixture was warmed to room temperature. After stirring at room temperature overnight, the reaction was quenched with water and extracted with Et<sub>2</sub>O. The organic layer was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered, and concentrated. The residue was purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane/EtOAc = 20:1) to give 2-((1-methylnaphthalen-2-yl)oxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**H**, 2.02 g, 8.32 mmol, 55% yield) as a yellowish oil.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.95 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.77 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.67 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 7.50–7.46 (m, 1H), 7.41 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 7.37–7.33 (m, 1H), 5.49 (t, *J* = 3.3 Hz, 1H), 4.00–3.94 (m, 1H), 3.64–3.59 (m, 1H), 2.601 (s, 3H), 2.14–2.04 (m, 3H), 1.77–1.62 (m, 3H).

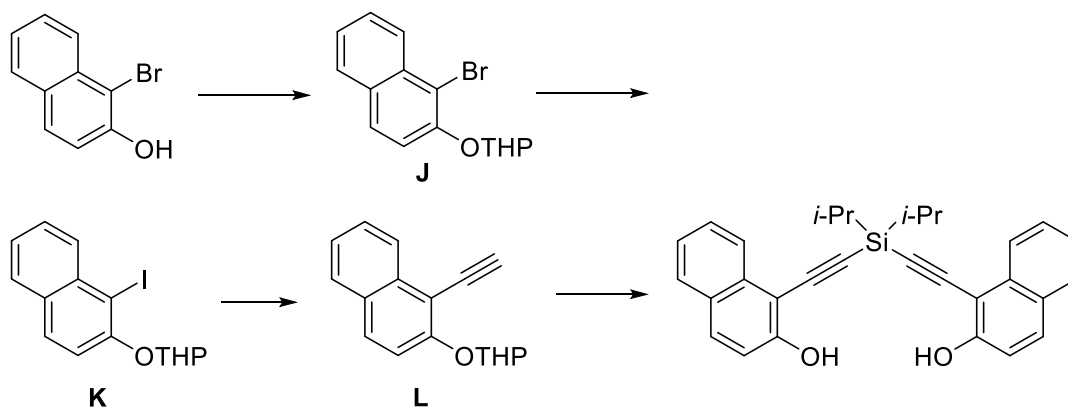
To a mixture of **H** (2.02 g, 8.32 mmol) in Et<sub>2</sub>O (30 mL) were added a solution of *n*-butyllithium in *n*-hexane (10.7 mL, 1.55 M, 16.6 mmol) and TMEDA (1.93 g, 16.6 mmol) at –78 °C. The mixture was warmed to room temperature and stirred for 1 hour. To the resulting mixture was iodine (4.21 g, 16.6 mmol) at –78 °C and the mixture was warmed to room temperature. After stirring at room temperature overnight, the reaction was quenched with Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>aq and extracted with Et<sub>2</sub>O. The organic layer was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered, and concentrated. The residue was purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane/EtOAc = 10:1). After the purification by a silica gel column chromatography, the residue was washed with *n*-hexane to give 2-((3-iodo-1-methylnaphthalen-2-yl)oxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**I**, 1.89 g, 5.14 mmol, 62% yield) as a yellowish solid.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 8.26 (s, 1H), 7.95 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.67 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.52–7.48 (m, 1H), 7.43–7.39 (m, 1H), 5.03 (dd, *J* = 8.0, 3.0 Hz, 1H), 4.11–4.09 (m, 1H), 3.50–3.45 (m, 1H), 2.70 (s, 3H), 2.02–2.16 (m, 1H), 2.06–1.98 (m, 2H), 1.71–1.56 (m, 3H).

The title compound (**9h**) was prepared by the procedure used for **1g** using **I** instead of 1-(4-hydroxy-3-iodophenyl)ethan-1-one.

Brownish oil; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.89–7.87 (m, 4H), 7.72 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.52–7.48 (m, 2H), 7.36–7.32 (m, 2H), 6.01 (s, 2H), 2.56 (s, 6H), 1.27 (s, 14H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 150.0, 134.5, 130.6, 128.5, 128.1, 127.5, 123.7, 123.3, 115.8, 110.7, 102.4, 95.3, 17.8, 12.3, 10.8; HRMS (ESI) calcd for C<sub>32</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub>Si [M–H]<sup>–</sup> 475.2099, found 475.2116.

### 1,1'-[(Diisopropylsilyl)diyl]bis(ethyne-2,1-diyl)bis(naphthalen-2-ol) (**9i**)



To a mixture of 1-bromo-2-naphthol<sup>7)</sup> (5.35 g, 17.4 mmol) and 3,4-dihydro-2*H*-pyran (6.73 g, 80.0 mmol), pyridinium *p*-toluenesulfonate (0.100 g, 4.00 mmol) was added and stirred for a few hours at room temperature. The reaction mixture was directly charged on a silica gel column chromatography and purified (*n*-hexane/EtOAc = 30:1) give 2-((1-bromonaphthalen-2-yl)oxy)tetrahydro-2*H*-pyran (**J**, 5.35 g, 17.4 mmol, 87% yield) as a colorless solid.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  8.15 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H), 7.77 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 1H), 7.73 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H), 7.55–7.51 (m, 1H), 7.40–7.36 (m, 2H), 5.69 (t,  $J$  = 2.7 Hz, 1H), 3.94 (td,  $J$  = 11.1, 2.9 Hz, 1H), 3.66–3.59 (m, 1H), 2.33–2.22 (m, 1H), 2.11–2.07 (m, 1H), 1.97–1.89 (m, 1H), 1.81–1.64 (m, 3H).

To a mixture of **J** (5.35 g, 17.4 mmol) in Et<sub>2</sub>O (50 mL) was added a solution of *n*-butyllithium in *n*-hexane (17.4 mL, 1.55 M, 27.0 mmol) and at –78 °C. The mixture was warmed to room temperature and stirred for 1 hour. To the resulting mixture was iodine (6.84 g, 26.6 mmol) at –78 °C and the mixture was warmed to room temperature. After stirring at room temperature overnight, the reaction was quenched with Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>aq and extracted with Et<sub>2</sub>O. The organic layer was dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered, and concentrated. The residue was purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane/EtOAc = 30:1). After the purification by a silica gel column chromatography, the residue was washed with *n*-hexane to give 2-2-((1-iodonaphthalen-2-yl)oxy)tetrahydro-2*H*-pyran as a yellowish solid (**K**, 4.00 g, 11.3 mmol, 57% yield).

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  8.28 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1H), 7.81–7.77 (m, 2H), 7.56–7.52 (m, 1H), 7.41–7.36 (m, 2H), 5.66 (t,  $J$  = 2.8 Hz, 1H), 4.01–3.95 (m, 1H), 3.63–3.58 (m, 1H), 2.23–2.13 (m, 1H), 2.18–2.04 (m, 1H), 1.97–1.89 (m, 1H), 1.79–1.63 (m, 3H).

2-[(1-Ethynyl)naphthalen-2-yl]oxy]tetrahydro-2*H*-pyran (**L**) was prepared according to the procedure for **9b** using **K** instead of 2-(2-iodo-4-methoxyphenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  8.28 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1H), 7.81–7.78 (m, 2H), 7.56–7.52 (m, 1H), 7.42–7.39 (m, 2H), 5.71 (t,  $J$  = 2.8 Hz, 1H), 4.05–4.00 (m, 1H), 3.68 (s, 1H), 2.24–2.13 (m, 1H), 1.97–1.88 (m, 1H), 1.79–1.62 (m, 4H).

The title compound (**1j**) was prepared according to the procedure for **9a** using **K** instead of 2-(2-ethynylphenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran.

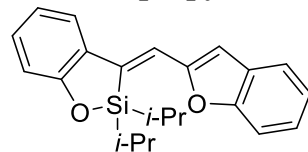
Colorless solid; Mp 80.8–81.8 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  8.14 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H), 7.78 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 2H), 7.78 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H), 7.57–7.53 (m, 2H), 7.40–7.36 (m, 2H), 7.20 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 2H), 6.23 (s, 2H), 3.78 (s, 3H), 1.36–1.31 (m, 14H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  157.4, 133.6, 131.4, 128.4, 127.8, 124.8, 124.2, 116.3, 102.4, 100.34, 100.32, 18.0, 12.4; HRMS (ESI) calcd C<sub>30</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>Si [M–H]<sup>–</sup> 447.1786, found 447.1792.

### III. Rhodium-Catalyzed Cycloisomerization (Table 2.2)

**Representative procedure (Scheme 2.2, 10a):** [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (4.1 mg, 0.010 mmol) and binap (6.2 mg, 0.010 mmol) were dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.0 mL) and the solution was stirred at room temperature for 10 min. H<sub>2</sub> was introduced to the resulting solution in a Schlenk tube. After stirring

at room temperature for 30 min, the resulting mixture was concentrated to dryness and dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (0.2 mL). To the residue was added a  $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$  (0.8 mL) solution of **9a** (33.5 mg, 0.100 mmol) at room temperature. The mixture was stirred at room temperature for 17 h. The resulting solution was concentrated and purified by a preparative TLC (*n*-hexane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  = 55:45), which furnished **10a** (25.4 mg, 0.0728 mmol, 73% yield) as yellow solid.

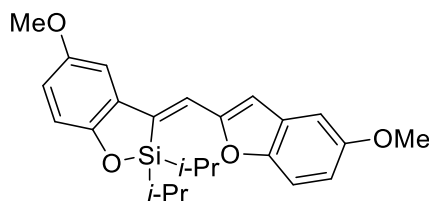
**(Z)-3-(Benzofuran-2-ylmethylene)-2,2-diisopropyl-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole (10a)**



The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **10c**.

mp 120.0–120.8 °C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.56 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1H), 7.43 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 7.48 (s, 1H), 7.43 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 1H), 7.31–7.15 (m, 3H), 6.96 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 6.88 (td,  $J$  = 7.5, 0.9 Hz, 1H), 6.70 (s, 1H), 1.56 (septet,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 1.19 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 6H), 0.98 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  161.9, 156.0, 154.5, 134.8, 130.5, 130.1, 129.5, 124.9, 123.3, 121.2, 120.9, 120.0, 119.9, 115.2, 110.6, 105.9, 17.6, 17.4, 13.6; HRMS (APCI) calcd for  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{Si}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  349.1618, found 349.1626.

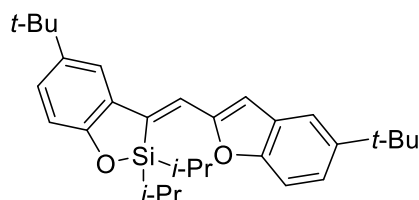
**(Z)-2,2-Diisopropyl-5-methoxy-3-[(5-methoxybenzofuran-2-yl)methylene]-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole (10b)**



The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **10c**.

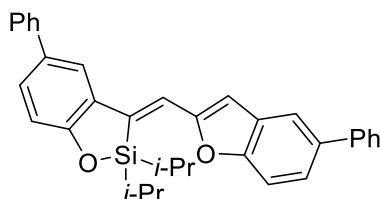
33.0 mg, 0.0807 mmol, 81% yield; yellow solid; mp 149.1–150.5 °C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.40 (s, 1H), 7.31 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 1H), 7.07 (d,  $J$  = 2.8 Hz, 1H), 7.02 (d,  $J$  = 2.5 Hz, 1H), 6.88 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 1H), 6.79 (dd,  $J$  = 8.8, 2.8 Hz, 1H), 6.77 (dd,  $J$  = 8.8, 2.8 Hz, 1H), 6.65 (s, 1H), 3.84 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 1.52 (septet,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 1.17 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 6H), 0.98 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  156.7, 156.4, 153.5, 149.6, 135.0, 130.8, 130.0, 120.0, 116.7, 115.4, 113.6, 111.0, 106.2, 105.2, 103.6, 55.91, 55.85, 17.5, 17.4, 13.6; HRMS (APCI) calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{Si}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  409.1830, found 409.1831.

**(Z)-5-(tert-Butyl)-3-[(5-(tert-butyl)benzofuran-2-yl)methylene]-2,2-diisopropyl-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole (10c)**



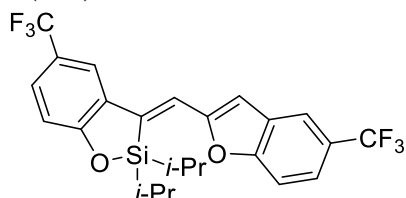
The structure of the title compound was determined by the X-ray crystallographic analysis.

19.4 mg, 0.0421 mmol, 42% yield; yellow solid; mp 143.8–145.0 °C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.58–7.57 (m, 2H), 7.56 (d,  $J$  = 2.3 Hz, 1H), 7.48 (s, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.22 (dd,  $J$  = 8.5, 2.2 Hz, 1H), 6.88 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1H), 6.68 (s, 1H), 1.54 (septet,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 1.39 (s, 9H), 1.35 (s, 9H), 1.18 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 6H), 0.98 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  159.7, 156.3, 152.8, 146.4, 142.5, 134.9, 129.6, 129.3, 127.4, 122.7, 119.5, 117.5, 117.3, 114.4, 109.9, 105.9, 34.7, 34.4, 31.8, 31.7, 17.7, 17.5, 13.6; HRMS (APCI) calcd for  $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{Si}$   $[\text{M}]^+$  460.2792, found 460.2792.

**(Z)-2,2-Diisopropyl-5-phenyl-3-[(5-phenylbenzofuran-2-yl)methylene]-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole (10d)**

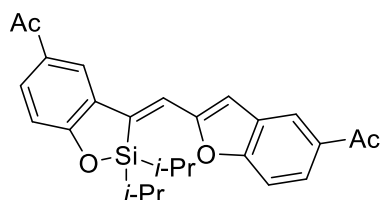
The structure of the title compound was determined by the X-ray crystallographic analysis.

39.3 mg, 0.0784 mmol, 78% yield; yellow solid; mp 80.0–81.5 °C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.78 (d,  $J = 2.1$  Hz, 1H), 7.75 (d,  $J = 1.2$  Hz, 1H), 7.62–7.59 (m, 3H), 7.57 (s, 1H), 7.52 (dd,  $J = 8.5, 1.8$  Hz, 1H), 7.50 (s, 1H), 7.53–7.41 (m, 5H), 7.37–7.29 (m, 2H), 7.78 (d,  $J = 8.4$ , 1H), 7.03 (d,  $J = 8.4$ , 1H), 6.76 (s, 1H), 1.60 (septet,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 1.23 (d,  $J = 7.4$  Hz, 6H), 1.03 (d,  $J = 7.5$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  161.6, 156.6, 154.2, 141.4, 141.3, 137.2, 134.9, 133.4, 130.7, 130.0, 129.3, 128.3, 128.7, 127.4, 127.0, 126.8, 126.6, 124.7, 120.1, 119.8, 115.4, 110.7, 106.2, 17.6, 17.5, 13.7; HRMS (APCI) calcd for  $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Si}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  501.2244, found 501.2252.

**(Z)-2,2-Diisopropyl-5-(trifluoromethyl)-3-[[5-(trifluoromethyl)benzofuran-2-yl]methylene]-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole (10e)**

The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **10c**.

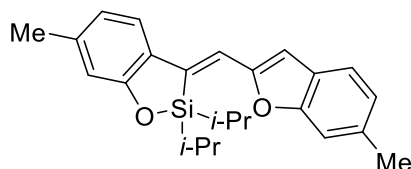
29.0 mg, 0.0599 mmol, 60% yield; yellow solid; mp 129.6–131.1 °C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.89 (s, 1H), 7.81 (d,  $J = 1.6$  Hz, 1H), 7.59–7.56 (m, 2H), 7.51 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 7.45 (dd,  $J = 8.5, 1.5$  Hz, 1H), 7.03 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 6.84 (s, 1H), 1.56 (septet,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 1.19 (d,  $J = 7.4$  Hz, 6H), 0.98 (d,  $J = 7.5$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  164.2, 157.1, 155.9, 134.8, 130.6, 129.5, 127.4 (q,  $J = 3.7$  Hz), 126.4 (q,  $J = 32.4$  Hz), 124.6 (q,  $J = 271.5$  Hz), 124.4 (q,  $J = 272.0$  Hz), 122.6 (q,  $J = 32.4$  Hz), 122.3 (q,  $J = 3.6$  Hz), 121.0, 119.1 (q,  $J = 4.1$  Hz), 118.4 (q,  $J = 3.8$  Hz), 115.5, 111.0, 106.7, 17.4, 17.3, 13.6; HRMS (APCI) calcd for  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{O}_2\text{Si}$   $[\text{M}]^+$  484.1288, found 484.1286.

**(Z)-1-{2-[(5-Acetyl-2,2-diisopropylbenzo[d][1,2]oxasilol-3(2H)-ylidene)methyl]benzofuran-5-yl}than-1-one (10f)**

The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **10c**.

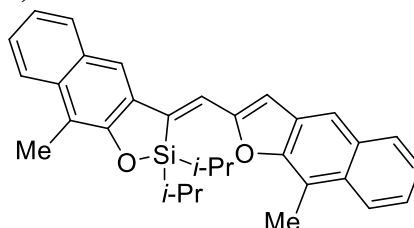
18.7 mg, 0.0432 mmol, 43% yield; yellow solid; mp 198.7–200.0 °C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  8.24 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 8.23 (d,  $J = 1.6$  Hz, 1H), 7.99 (dd,  $J = 8.6, 1.8$  Hz, 1H), 7.85 (dd,  $J = 8.5, 2.0$  Hz, 1H), 7.64 (s, 1H), 7.48 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 6.999 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 6.85 (s, 1H), 2.67 (s, 3H), 2.61 (s, 3H), 1.56 (septet,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 1.19 (d,  $J = 7.4$  Hz, 6H), 0.98 (d,  $J = 7.5$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  197.2, 196.9, 165.9, 157.1, 157.0, 134.4, 133.4, 131.6, 130.6, 130.0, 129.5, 125.9, 122.6, 121.6, 121.0, 115.0, 110.6, 107.0, 26.7, 26.4, 17.4, 17.2, 13.5; HRMS (APCI) calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{O}_4\text{Si}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  433.1830, found 433.1836.

**(Z)-2,2-Diisopropyl-6-methyl-3-[(6-methylbenzofuran-2-yl)methylene]-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole (10g)**

**1,2]oxasilole (10g)**

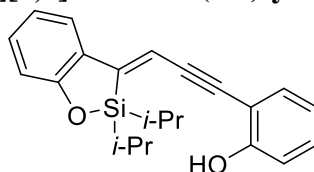
The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **10c**.

28.9 mg, 0.0767 mmol, 77% yield; yellow solid; mp 130.4–131.8 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.43 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.41 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.39 (s, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.05 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 6.79 (s, 1H), 6.70 (dd, *J* = 7.8, 0.8 Hz, 1H), 6.61 (s, 1H), 2.48 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 1.55 (septet, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.19 (d, *J* = 7.5 Hz, 6H), 0.98 (d, *J* = 7.5 Hz, 6H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 161.9, 155.7, 155.0, 140.5, 135.2, 133.9, 128.0, 127.0, 124.7, 121.0, 120.6, 120.5, 119.0, 115.7, 110.8, 105.4, 21.8, 21.7, 17.6, 17.5, 13.6; HRMS (APCI) calcd for C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>Si [M+H]<sup>+</sup> 377.1931, found 377.1948.

**(Z)-2,2-Diisopropyl-9-methyl-3-[(9-methylnaphtho[2,3-*b*]furan-2-yl)methylene]-2,3-dihydro naphtho[2,3-*d*][1,2]oxasilole (10h)**

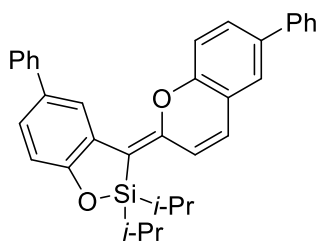
The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **10c**.

12.4 mg, 0.260 mmol, 26% yield; yellow solid; mp 180 °C (dec.); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 8.08 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.96 (s, 1H), 8.08 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.901 (s, 1H), 8.11 (d, *J* = 8.44 Hz, 1H), 7.79–7.77 (m, 2H), 7.53–7.49 (m, 1H), 7.46–7.41 (m, 2H), 7.31–7.28 (m, 1H), 6.895 (s, 1H), 2.93 (s, 3H), 2.600 (s, 3H), 1.76 (septet, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.33 (d, *J* = 7.5 Hz, 6H), 0.93 (d, *J* = 7.5 Hz, 6H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 158.1, 157.1, 152.7, 136.0, 134.9, 131.7, 131.1, 131.0, 129.4, 128.9, 128.8, 128.6, 126.1, 125.0, 124.0, 123.6, 123.2, 123.1, 121.7, 117.7, 117.0, 115.6, 113.4, 107.8, 17.8, 17.6, 14.0, 11.9, 10.8; HRMS (APCI) calcd for C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>Si [M]<sup>+</sup> 476.2166, found 476.2144.

**(Z)-2-{{3-[2,2-Diisopropylbenzo[*d*][1,2]oxasilol-3(2*H*)-ylidene]prop-1-yn-1-yl}phenol (11a)<sup>8</sup>**

21.6 mg, 0.620 mmol, 63% yield; brown oil; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.48 (dd, *J* = 7.8, 1.3 Hz, 1H), 7.31 (dd, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 1H), 7.28–7.18 (m, 2H), 6.97–6.87 (m, 4H), 6.86 (s, 1H), 5.73 (s, 1H), 1.45 (septet, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.16 (d, *J* = 6.7 Hz, 6H), 1.14 (d, *J* = 7.2 Hz, 6H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 161.5, 156.5, 147.4, 131.4, 131.1, 130.5, 130.04, 120.7, 120.5, 120.4, 115.6, 114.8, 110.8, 109.8, 98.2, 86.6, 17.1, 16.9, 12.6; HRMS (ESI) calcd for C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>Si [M-H]<sup>-</sup> 347.1473, found 347.1461.

**(E)-2,2-Diisopropyl-5-phenyl-3-(6-phenyl-2*H*-chromen-2-ylidene)-2,3-dihydrobenzo[*d*][1,2]oxasilole (12d)**



The structure of the title compound was determined by the X-ray crystallographic analysis.

2.8 mg, 0.0556 mmol, 6% yield; yellow solid; mp 179.7–180.3 °C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  8.55 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1H), 7.57–7.66 (m, 2H), 7.57–7.55 (m, 2H), 7.51–7.42 (m, 5H), 7.36–7.31 (m, 4H), 7.15 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 6.96 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H), 6.67 (d,  $J = 9.7$  Hz, 1H), 6.23 (d,  $J = 9.7$  Hz, 1H), 1.37 (septet,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 1.16 (d,  $J = 7.4$  Hz, 6H), 1.12 (d,  $J = 7.5$  Hz, 6H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  160.1, 153.4, 152.2, 142.2, 140.1, 136.5, 133.4, 130.5, 128.9, 128.8, 128.7, 127.3, 126.81, 126.76, 126.3, 126.1, 125.3, 125.0, 124.6, 121.3, 115.6, 114.0, 103.5, 17.2, 17.0, 13.5; HRMS (APCI) calcd for  $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{Si}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  501.2244, found 501.2248.

## IV. Crystal Data

Table S2.1. Crystal data and data collection parameters.

|  | 10a   | 10c   | 10d   | 12d   |
|--|---|---|---|---|
| formula  | C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> Si | C <sub>30</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> Si | C <sub>34</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> Si | C <sub>34</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> Si |
| formula Weight   | 348.50  | 460.71  | 500.72  | 500.72  |
| crystal color, habit   | triclinic   | triclinic   | triclinic   | monoclinic  |
| crystal system   | P-1   | P-1   | P-1   | P <sub>2</sub> /c                                 |
| space group  | 7.5875(5)   | 9.7258(7)   | 7.5246(12)  | 16.7519(16)                                       |
| <i>a</i> (Å)   | 16.4957(11)                                       | 12.0220(7)  | 13.4013(12)                                       | 9.5290(10)  |
| <i>b</i> (Å)   | 16.9566(10)                                       | 12.9241(8)  | 13.6611(12)                                       | 17.7660(17)                                       |
| <i>c</i> (Å)   | 64.442(6)   | 88.523(5)   | 85.096(7)   | 90  |
| $\alpha$ (deg)   | 86.575(5)   | 69.216(6)   | 85.097(10)  | 102.357(9)  |
| $\beta$ (deg)  | 83.237(6)   | 79.263(6)   | 82.508(10)  | 90  |
| $\gamma$ (deg)   | 1901.2(2)   | 1386.72(17)                                       | 1357.0(3)   | 2770.3(5)   |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 4   | 2   | 2   | 4   |
| <i>Z</i>   | 1.218   | 1.103   | 1.2254  | 1.193   |
| <i>d</i> <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )  | 0.135   | 0.107   | 0.116   | 0.111   |
| $\mu$ (Cu K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )   | 744   | 500   | 532.4   | 1060  |
| <i>F</i> <sub>000</sub>  | 193(2)  | 193(2)  | 213(2)  | 193(2)  |
| Crystal size (mm <sup>3</sup> )  | 0.5×0.5×0.5                                       | 0.05×0.05× 0.05                                   | 0.1×0.05×0.05                                     | 0.1×0.1×0.01                                      |
| Temperature (K)  | 2.418 to 30.571                                   | 4.932 to 60.904                                   | 4.46 to 61.52                                     | 4.694 to 61.296                                   |
| $\theta$ range (deg)   | -10 ≤ <i>h</i> ≤ 10                               | -13 ≤ <i>h</i> ≤ 12                               | -10 ≤ <i>h</i> ≤ 10                               | -23 ≤ <i>h</i> ≤ 23                               |
| index ranges   | -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23                               | -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16                               | -19 ≤ <i>k</i> ≤ 17                               | -13 ≤ <i>k</i> ≤ 10                               |
|  | -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23                               | -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18                               | -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19                               | -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25                               |
|  | 10903   | 22579   | 23510   | 27551   |
| number of independent reflections  | 459   | 0.0288  | 0.1564  | 0.0603  |
| number of parameters   | 0   | 1.022   | 0.976   | 1.068   |
| number of restraints   | 0.0440, 0.1252                                    | 0.0574  | 0.0784  | 0.0558  |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>l</i> > 2 $\sigma$ ( <i>l</i> )] | 0.0550, 0.1355                                    | 0.1725  | 0.2614  | 0.1796  |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)                            | 1.075   | 0.0574  | 0.0784  | 0.0558  |
| <i>S</i>   | 0.405, -0.496                                     | 0.1725  | 0.2614  | 0.1796  |
| largest difference peak and hole (eÅ <sup>-3</sup> )                                 | 0.0440, 0.1252                                    | 1.022   | 0.976   | 1.068   |
| formula  | 0.0550, 0.1355                                    | 0.63, - 0.35                                      | 0.79, -0.78                                       | 0.42, -0.37                                       |

## V. References

- (1) Crisp, G. T.; Bubner, T. P. *Tetrahedron* 1997, 53, 11881.
- (2) Liu, J.; Zhou, X.; Wang, C.; Fu, w.; Chu, W.; Sun, Z. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 5152.
- (3) Unno, M.; Saito, T.; Matsumoto, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, 74, 2407.
- (4) Bergström, M.; Suresh, G.; Naidu, V. R.; Unelius, C. R.; *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2017, 3234.
- (5) Marsch, N.; Kock, M.; Lindel, T.; *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, 12, 334.
- (6) Blume, F.; Zemolka, S.; Fey, Y.; Kranich, R.; Schmalz, H.-G. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 868.
- (7) Namba, T.; Kawauchi, S.; Shibata, Y.; Kanno, H.; Tanaka, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 3004.

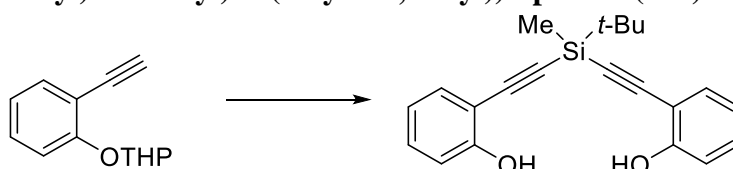
## Chapter 3

## Experimental Section

## I. General

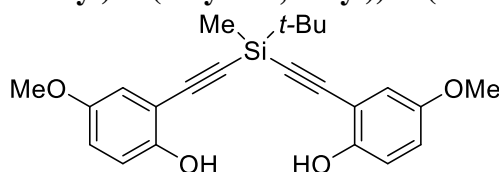
Anhydrous  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (041-32345) was obtained from Wako, and used as received. Solvents for the synthesis of substrates were dried over Molecular Sieves 4Å (Wako) prior to use.  $\text{H}_8$ -binap and segphos were obtained from Takasago International Corporation. All other reagents were obtained from commercial sources and used as received.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR data were collected on a Bruker AVANCE III HD 400 (400 MHz) at ambient temperature unless otherwise noted. HRMS data were obtained on a Bruker micrOTOF Focus II. A single crystal X-ray diffraction measurement was made on XtaLAB mini II diffractometer using graphite monochromated Mo-K $\alpha$  radiation. All reactions were carried out under nitrogen or argon with magnetic stirring.

## II. Synthesis of Bis(2-ethynylphenol)silane

2,2'-((*tert*-Butyl(methyl)silanediy)bis(ethyne-2,1-diyl))diphenol (**13a**)

To a solution of 2-(2-ethynylphenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran<sup>1</sup> (809 mg, 4.00 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (30 mL) was added a solution of *n*-butyllithium in hexane (2.7 mL, 1.55 M, 4.2 mmol) at 0 °C. The mixture was warmed to room temperature and stirred for 1 h. To the resulting mixture was added a solution of *tert*-butyldichloro(methyl)silane (342 mg, 2.00 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (2.0 mL) at 0 °C and the mixture was warmed to room temperature. After stirring at room temperature overnight, the reaction was quenched with water and extracted with *n*hexane. The organic layer was dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered, and concentrated. The residue was roughly purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane/ $\text{EtOAc}$  = 20:1) to give the crude product. To a solution of this crude product in MeOH (5.0 mL) was added pyridinium *p*-toluenesulfonate (302 mg, 1.20 mmol) and stirred overnight at room temperature. After evaporation of MeOH, the reaction was quenched with water and extracted with *n*hexane. The combined extract was dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and concentrated. The residue was purified by a silica gel column chromatography (*n*-hexane/ $\text{EtOAc}$  = 5:1) to give **13a** (495 mg, 1.48 mmol, 72 % yield) as a colorless solid.; Mp 57.4.–58.8 °C

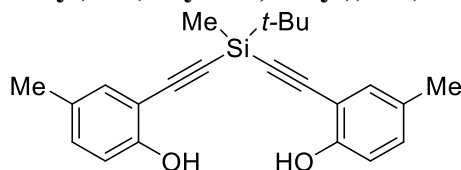
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  7.39 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 2H), 7.29–7.25 (m, 2H), 6.95 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H), 6.87 (dd,  $J$  = 7.5 Hz, 2H), 5.82 (s, 2H), 1.13 (s, 9H), 0.47 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  157.5, 131.9, 131.2, 120.3, 114.8, 108.9, 101.1, 96.6, 25.9, 17.2, –4.1; HRMS (ESI) calcd for  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{NaO}_2\text{Si}$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ]<sup>+</sup> 355.1281, found 355.1286.

2,2'-((*tert*-Butyl(methyl)silanediy)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(4-methoxyphenol) (**13b**)

The title compound was prepared by the procedure used for **13a** using 2-(2-ethynyl-4-methoxyphenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran<sup>2</sup> instead of

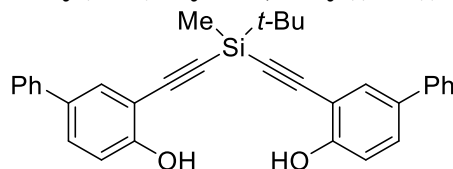
2-(2-ethynylphenoxy)-tetrahydro-2*H*-pyran. Colorless solid; Mp 87.2–88.4 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 6.88–6.87 (m, 6H), 5.48 (s, 2H), 3.76 (s, 6H), 1.13 (s, 9H), 0.47 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 153.0, 151.9, 118.6, 115.8, 115.2, 108.8, 101.3, 96.3, 55.9, 25.9, 17.3 –4.1; HRMS (ESI) calcd for C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>O<sub>4</sub>Si [M–H]<sup>–</sup> 393.1528, found 393.1470.

**2,2'-((*tert*-Butyl(methyl)silanediy)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(4-methylphenol) (13c)**



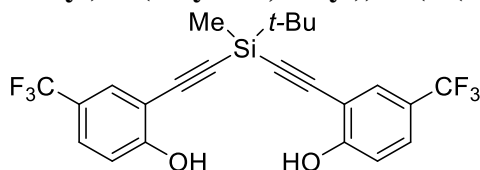
The title compound was prepared by the procedure used for **13a** using 2-(2-ethynyl-4-methylphenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran<sup>2</sup> instead of 2-(2-ethynylphenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran. Pale yellow oil; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.19 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H), 7.08–7.06 (m, 2H), 6.85 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 5.63 (s, 2H), 2.25 (s, 6H), 1.12 (s, 9H), 0.45 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 155.4, 132.0, 131.9, 129.6, 114.6, 108.6, 101.3, 96.2, 25.9, 20.3, 17.3, –4.1; HRMS (ESI) calcd for C<sub>23</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>Si [M–H]<sup>–</sup> 361.1629 found 361.1653.

**3,3'-((*tert*-Butyl(methyl)silanediy)bis(ethyne-2,1-diyl))bis((1,1'-biphenyl)-4-ol) (13d)**



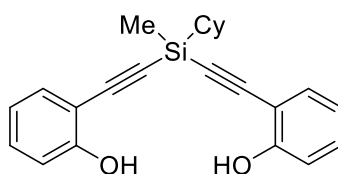
The title compound was prepared by the procedure used for **13a** using 2-((3-ethynyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)oxy)tetrahydro-2*H*-pyran instead of 2-(2-ethynylphenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran. Colorless solid; Mp 121.4–121.8 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.63 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 7.54–7.502 (m, 6H), 7.43–7.39 (m, 4H), 7.33–7.29 (m, 2H), 7.03 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 5.83 (s, 2H), 1.16 (s, 9H), 0.498 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 156.9, 139.9, 133.8, 130.4, 130.1, 128.8, 127.1, 126.7, 115.3, 109.3, 101.1, 96.7, 25.9, 17.3, –4.1; HRMS (ESI) calcd for C<sub>33</sub>H<sub>29</sub>O<sub>2</sub>Si [M–H]<sup>–</sup> 485.1942, found 485.1919.

**2,2'-((*tert*-Butyl(methyl)silanediy)bis(ethyne-2,1-diyl))bis(4-(trifluoromethyl)phenol) (13e)**



The title compound was prepared by the procedure used for **13a** using 2-(2-ethynyl-4-(trifluoromethyl)phenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran instead of 2-(2-ethynylphenoxy)tetrahydro-2*H*-pyran. Pale yellow oil; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.67 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H), 7.55–7.52 (m, Hz, 2H), 7.05 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.08 (s, 2H), 1.14 (s, 9H), 0.49 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 159.6 (q, *J* = 1.0 Hz), 129.5 (q, *J* = 3.9 Hz), 128.2 (q, *J* = 3.6 Hz), 123.8 (q, *J* = 271.4 Hz), 123.2 (q, *J* = 33.3 Hz), 115.4, 109.4, 99.6, 97.8, 25.8, 17.3, –4.3; HRMS (ESI) calcd for C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Si [M–H]<sup>–</sup> 469.1064, found 469.1070.

**2,2'-((Cyclohexyl(methyl)silanediy)bis(ethyne-2,1-diyl))diphenol (13f)**

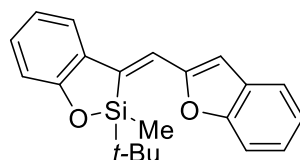


The title compound was prepared by the procedure used for **13a** using instead of *tert*-butyldichloro(methyl)silane. Colorless solid; Mp 85.5–86.9 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.39 (dd, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 2H), 7.297–7.25 (m, 2H), 6.96 (dd, *J* = 8.3, 0.7 Hz, 2H), 6.87 (dt, *J* = 7.6, 1.1 Hz, 2H), 5.81 (s, 2H), 1.96–1.903 (m, 2H), 1.84–1.72 (m, 3H), 1.34–1.24 (m, 6H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 157.4, 131.9, 131.2, 120.3, 114.8, 108.95, 101.1, 96.9, 27.6, 27.1, 26.6, 25.5, –3.2; HRMS (ESI) calcd for C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>Si [M–H]<sup>–</sup> 359.1473, found 359.1490.

### III. Rhodium-Catalyzed Cycloisomerization

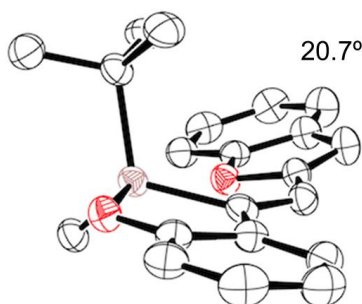
**Representative procedure:** [Rh(cod)<sub>2</sub>]BF<sub>4</sub> (4.1 mg, 0.010 mmol) and (*S*)-BINAP (6.2 mg, 0.0050 mmol) were dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.0 mL) and the solution was stirred at room temperature for 10 min. H<sub>2</sub> was introduced to the resulting solution in a Schlenk tube. After stirring at room temperature for 30 min, the resulting mixture was concentrated to dryness and dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.5 mL). To the residue was added a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.5 mL) solution of **13a** (33.5 mg, 0.100 mmol) at room temperature. The mixture was stirred at 60 °C temperature for 16 h. The resulting solution was concentrated and purified by a preparative TLC (*n*-hexane/Et<sub>2</sub>O = 90:12), which furnished **14a** (26.4 mg, 0.0788 mmol) as a yellow solid. The stereochemistry of the title compound was determined by the X-ray crystallographic analysis [See: section IV (crystal data of **14a**)].

#### (*Z*)-3-(Benzofuran-2-ylmethylene)-2-(*tert*-butyl)-2-methyl-2,3-dihydrobenzo[*d*][1,2]oxasilole (**14a**)



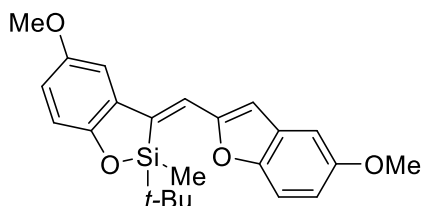
The structure of the title compound was determined by the X-ray crystallographic analysis.

26.4 mg, 0.0788 mmol, 79% yield, yellow solid; Mp 85.0–86.2 °C; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>25</sup> –176.5° (*c* 0.830, CHCl<sub>3</sub>, 59% ee); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ 7.57–7.54 (m, 2H), 7.47 (s, 1H), 7.42–7.400 (m, 1H), 7.30–7.26 (m, 1H), 7.24–7.16 (m, 2H), 6.94 (d, *J* = 8.1, 0.8 Hz, 1H), 6.89 (td *J* = 7.5, 1.1 Hz, 1H), 6.702 (s, 1H), 1.01 (s, 9H), 0.72 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) δ 161.1, 155.6, 154.6, 135.1, 130.6, 130.2, 129.4, 125.0, 123.3, 121.2, 120.8, 120.5, 120.2, 115.2, 110.6, 106.4, 26.5, 19.7, –4.8; HRMS (APCI) calcd for C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>O<sub>2</sub>Si [M+H]<sup>+</sup> 335.1467, found 335.1483.; CHIRALPAK OJ-H and OJ *n*-hexane/2-PrOH = 95:5, 0.5 mL/min, retention times: 28.9 min (minor isomer) and 33.5 min (major isomer).



**Figure S3.1.** ORTEP drawing of (±)-**14a** with ellipsoids at 30% probability. All hydrogen atoms are omitted for clarity. Dihedral angle between two double bonds of **14a** is 20.7°.

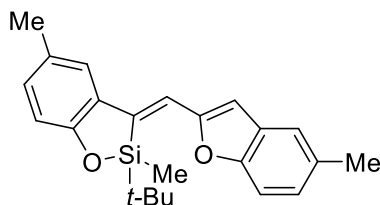
**(Z)-2-(tert-Butyl)-5-methoxy-3-((5-methoxybenzofuran-2-yl)methylene)-2-methyl-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole (14b)**



The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **14c**.

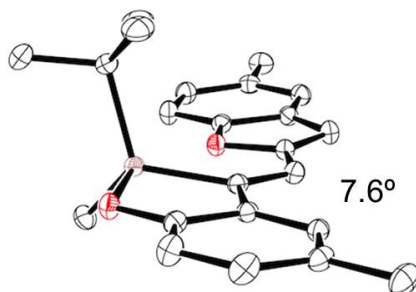
31.2 mg, 0.0791 mmol, 79% yield, yellow solid; Mp 156–157 °C;  $[\alpha]_D^{25} -107.8^\circ$  (*c* 0.660, CHCl<sub>3</sub>, 48% ee); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  7.39 (s, 1H), 7.29 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.07 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 7.01 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 6.89 (dd, *J* = 8.9, 2.6 Hz, 1H), 6.85 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 6.76 (dd, *J* = 8.8, 2.8 Hz, 1H), 6.96 (s, 1H), 3.84 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 0.99 (s, 9H), 0.69 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  156.34, 156.34, 155.5, 153.6, 149.6, 135.4, 130.9, 129.9, 120.6, 116.7, 115.4, 113.8, 111.0, 106.7, 105.3, 103.6, 55.9, 26.5, 19.6, -4.7; HRMS (APCI) calcd for C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub>Si [M+H]<sup>+</sup> 395.1673 found 395.1676.; CHIRALPAK OD-H *n*-hexane/2-PrOH = 97:3, 0.5 mL/min, retention times: 12.0 min (minor isomer) and 13.0 min (major isomer).

**(-)-(Z)-2-(tert-Butyl)-2,5-dimethyl-3-((5-methylbenzofuran-2-yl)methylene)-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole [(-)-14c]**



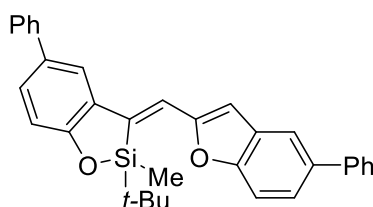
The structure of the title compound was determined by the X-ray crystallographic analysis.

29.9 mg, 0.0824 mmol, 82% yield, yellow solid; Mp 156.2–157.4 °C;  $[\alpha]_D^{25} -133.1^\circ$  (*c* 0.695, CHCl<sub>3</sub>, 56% ee); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  7.43 (s, 1H), 7.35 (d, *J* = 11.5 Hz, 2H), 7.28 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.24 (s, 1H), 7.09 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 6.90 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 6.62 (s, 1H), 2.42 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 1.00 (s, 9H), 0.69 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  159.0, 155.9, 153.0, 135.0, 132.7, 130.9, 130.3, 129.5, 129.2, 126.2, 121.1, 121.0, 120.3, 114.8, 110.1, 106.1, 26.6, 21.3, 20.9, 19.7; HRMS (APCI) calcd for C<sub>23</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub>Si [M+H]<sup>+</sup> 367.1780 found 363.1792; CHIRALPAK OJ-H and OJ *n*-hexane/2-PrOH = 95:5, 0.5 mL/min, retention times: 25.9 min (minor isomer) and 37.2 min (major isomer).



**Figure S3.2.** ORTEP drawing of (±)-**14c** with ellipsoids at 30% probability. All hydrogen atoms are omitted for clarity. Side view of **14c**. Dihedral angle between two double bonds of **2c** is 7.6°.

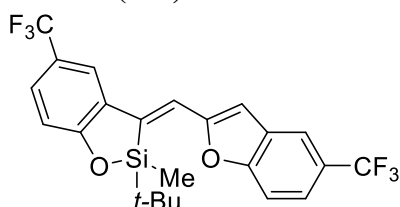
**(-)-(Z)-2-(tert-Butyl)-2-methyl-5-phenyl-3-((5-phenylbenzofuran-2-yl)methylene)-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole [(-)-14d]**



The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **14c**.

42 mg, 0.0862 mmol, 86% yield, yellow solid; Mp 90.3–91.7 °C;  $[\alpha]_D^{25}$  –52.2° (*c* 1.41, CHCl<sub>3</sub>, 45% ee); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  7.78 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 7.74 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 7.60–7.59 (m, 4H), 7.56 (s, 1H), 7.52–7.40 (m, 7H), 7.35–7.29 (m, 2H), 7.01 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 6.75 (s, 1H), 1.06 (s, 9H), 0.75 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  160.8, 156.2, 154.2, 141.4, 141.3, 137.1, 135.2, 133.6, 130.8, 129.9, 129.3, 128.8, 128.7, 127.4, 127.0, 126.8, 126.7, 124.8, 120.7, 119.7, 119.5, 115.4, 110.7, 106.7, 26.6, 19.7, –4.7; HRMS (APCI) calcd for C<sub>33</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub>Si [M+H]<sup>+</sup> 487.2088 found 487.2082. CHIRALPAK AD-H *n*-hexane/2-PrOH = 97:3, 0.5 mL/min, retention times: 15.7 min (major isomer) and 22.5 min (minor isomer).

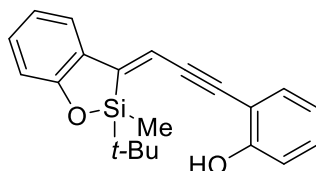
**(Z)-2-(tert-Butyl)-2-methyl-5-(trifluoromethyl)-3-((5-(trifluoromethyl)benzofuran-2-yl)methylene)-2,3-dihydrobenzo[d][1,2]oxasilole (14e)**



The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to **14c**.

37.0 mg, 0.0787 mmol, 79% yield, yellow solid; Mp 193.8–194.5 °C; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  7.88 (s, 1H), 7.82 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 7.59–7.56 (m, 1H), 7.500 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.45 (dd, *J* = 8.5, 1.5 Hz, 1H), 7.004 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.84 (s, 1H), 1.01 (s, 9H), 0.74 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  163.4 (q, *J* = 1.1 Hz), 156.7, 155.6 (q, *J* = 1.2 Hz), 135.2, 130.7, 129.4, 127.5 (q, *J* = 3.7 Hz), 126.4 (q, *J* = 31.5 Hz), 124.5 (q, *J* = 272.0 Hz), 122.7 (q, *J* = 32.4 Hz), 122.4 (q, *J* = 3.6 Hz), 121.5, 119.1 (q, *J* = 4.0 Hz), 118.4 (q, *J* = 3.8 Hz), 115.5, 110.97, 107.6, 26.3, 19.7, –4.8; HRMS (APCI) calcd for C<sub>23</sub>H<sub>20</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Si [M+H]<sup>+</sup> 470.1131, found 470.1136.

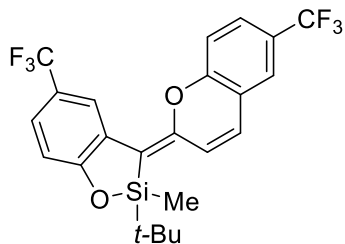
**(–)-(Z)-2-(3-(2-(tert-Butyl)-2-methylbenzo[d][1,2]oxasilol-3(2H)-ylidene)prop-1-yn-1-yl)phenol ((–)-15a)**



The stereochemistry of the title compound was determined by analogy to previous report<sup>2)</sup>.

21.4 mg, 0.064 mmol, 64 % yield as a brown oil. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$  7.47 (dd, *J* = 7.7, 1.3 Hz, 1H), 7.31 (dd, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 1H), 7.27–7.19 (m, 2H), 6.97–6.86 (m, 1H), 6.84 (s, 1H), 5.71 (s, 1H), 1.07 (s, 9H), 0.59 (s, 3H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$  161.0, 156.5, 148.1, 131.4, 131.2, 130.5, 129.9, 120.7, 120.55, 120.53, 115.6, 114.9, 111.0, 109.8, 98.0, 87.1, 25.9, 19.9, –6.8; HRMS (ESI) calcd for C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>NaOSi [M+Na]<sup>+</sup> 355.1489, found 355.1501. CHIRALPAK AD-H *n*-hexane/2-PrOH = 90:1, 1.0 mL/min, retention times: 7.0 min (major isomer) and 9.2 min (minor isomer).

**(E)-2-(tert-Butyl)-2-methyl-5-(trifluoromethyl)-3-(6-(trifluoromethyl)-2H-chromen-2-ylidene)**

e)-2,3-dihydrobenzo[*d*][1,2]oxasilole (16e)

The structure of the title compound was determined by the X-ray crystallographic analysis.

1.2 mg, 0.00255 mmol 6% yield, yellow solid; Mp 131.8–133.0 °C;  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$  8.39 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 7.47 (dd,  $J = 8.6, 1.8$  Hz, 1H), 7.31 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H), 7.28 (dd,  $J = 8.4, 1.5$  Hz, 1H), 7.11 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 6.87 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 6.603 (d,  $J = 9.8$  Hz, 1H), 6.22 (d,  $J = 9.8$  Hz, 1H), 0.95 (s, 9H), 0.49 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$  161.3, 154.6, 151.3, 128.8, 127.9, 126.2 (q,  $J = 3.7$  Hz), 125.2, 125.1, 124.9, 124.7, 124.1, 124.03, 124.0; 123.9, 122.9 (q,  $J = 3.8$  Hz), 122.6 (q,  $J = 3.9$ ), 122.5, 121.6 (q,  $J = 31.9$ ), 121.4, 120.1, 119.8, 118.7, 114.8, 104.2, 24.6, 19.4, -1.0; HRMS (APCI) calcd for  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{O}_2\text{Si}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  470.1131, found 470.1145.

## IV. Crystal Data

Table S3.1. Crystal data and data collection parameters.

|  | (±)-14a   | (±)-14c   | (±)-16e  |
|--|---|---|--|
| formula  | C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> Si | C <sub>23</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> Si | C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> F <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Si |
| formula Weight   | 334.47  | 362.53  | 470.48   |
| crystal color, habit   | colorless block                                   | light yellow block                                | light yellow block   |
| crystal system   | monoclinic  | orthorhombic                                      | monoclinic   |
| space group  | P 2 <sub>1</sub> /c                               | P b c a   | P 1 2 <sub>1</sub> /c 1  |
| <i>a</i> (Å)   | 7.3798(9)   | 7.4235(7)   | 8.1010(11)   |
| <i>b</i> (Å)   | 18.6313(18)                                       | 20.8644(16)                                       | 15.854(2)  |
| <i>c</i> (Å)   | 13.1095(14)                                       | 25.5722(18)                                       | 17.576(2)  |
| $\alpha$ (deg)   | 90  | 90  | 90   |
| $\beta$ (deg)  | 90.358(3)   | 90  | 94.934(12)   |
| $\gamma$ (deg)   | 90  | 90  | 90   |
| <i>V</i> (Å <sup>3</sup> )   | 1802.5(3)   | 3960.8(6)   | 2248.9(5)  |
| <i>Z</i>   | 4   | 8   | 4  |
| <i>d</i> <sub>calc</sub> (g/cm <sup>3</sup> )  | 1.233   | 1.216   | 1.390  |
| $\mu$ (Cu K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )   | 0.140   | 0.132   | 0.171  |
| <i>F</i> <sub>000</sub>  | 712   | 1552  | 968  |
| Crystal size (mm <sup>3</sup> )  | 0.068×0.044×0.042                                 | 0.05×0.05×0.05                                    | 1×0.05×0.05  |
| Temperature (K)  | 93(2)   | 293(2)  | 293(2)   |
| $\theta$ range (deg)   | 3.108–27.456                                      | 2.520–30.647                                      | 2.326–30.687   |
| index ranges   | -9 ≤ <i>h</i> ≤ 9                                 | -10 ≤ <i>h</i> ≤ 10                               | -11 ≤ <i>h</i> ≤ 11  |
|  | -20 ≤ <i>k</i> ≤ 24                               | -24 ≤ <i>k</i> ≤ 29                               | -21 ≤ <i>k</i> ≤ 22  |
|  | -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16                               | -35 ≤ <i>l</i> ≤ 36                               | -25 ≤ <i>l</i> ≤ 24  |
| number of independent reflections  | 4093  | 5832  | 6497   |
| number of parameters   | 221   | 241   | 349  |
| number of restraints   | 0   | 0   | 72   |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>l</i> > 2 $\sigma$ ( <i>l</i> )] | 0.0702, 0.1597                                    | 0.0464, 0.1426                                    | 0.0818, 0.2276   |
| <i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (all data)                            | 0.1549, 0.2216                                    | 0.0646, 0.1526                                    | 0.1171, 0.2486   |
| <i>S</i>   | 0.989   | 1.047   | 1.137  |
| largest difference peak and hole (eÅ <sup>-3</sup> )                                 | 0.373, -0.309                                     | 0.355, -0.310                                     | 0.461, -0.385  |

**V. References**

- (1) Crisp, G. T.; Bubner, T. P. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 11881.
- (2) Namba, T.; Kawauchi, S.; Shibata, Y.; Kanno, H.; Tanaka, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 3004.

## Chapter 4

## Experimental Section

## I Computational Study 1

**Calculation method:** The density functional theory (DFT) calculations were employed with long-range and dispersion corrected  $\omega$ B97X-D functional<sup>1)</sup> using the Stuttgart-Dresden SDD effective core potential basis set on Rh atom<sup>2)</sup> and the 6-31G(d,p) basis sets on all other atoms.<sup>3)</sup> Solvent effect of dichloromethane was included in the calculations by using the Polarizable Continuum Model (PCM) using the integral equation formalism (IEFPCM).<sup>4)</sup> The optimised molecular structures were verified by vibrational analysis; equilibrium structures did not have imaginary frequencies and transition state structures had only one imaginary frequency corresponding to the reaction coordinate. Additionally, the intrinsic reaction coordinate (IRC) calculations<sup>5),6)</sup> were carried out to check whether the transition state leads to the reactant and the product, or not. Gibbs energies were calculated by using the unscaled vibrational frequencies. All calculations were carried out using the Gaussian 09 program.<sup>7)</sup>

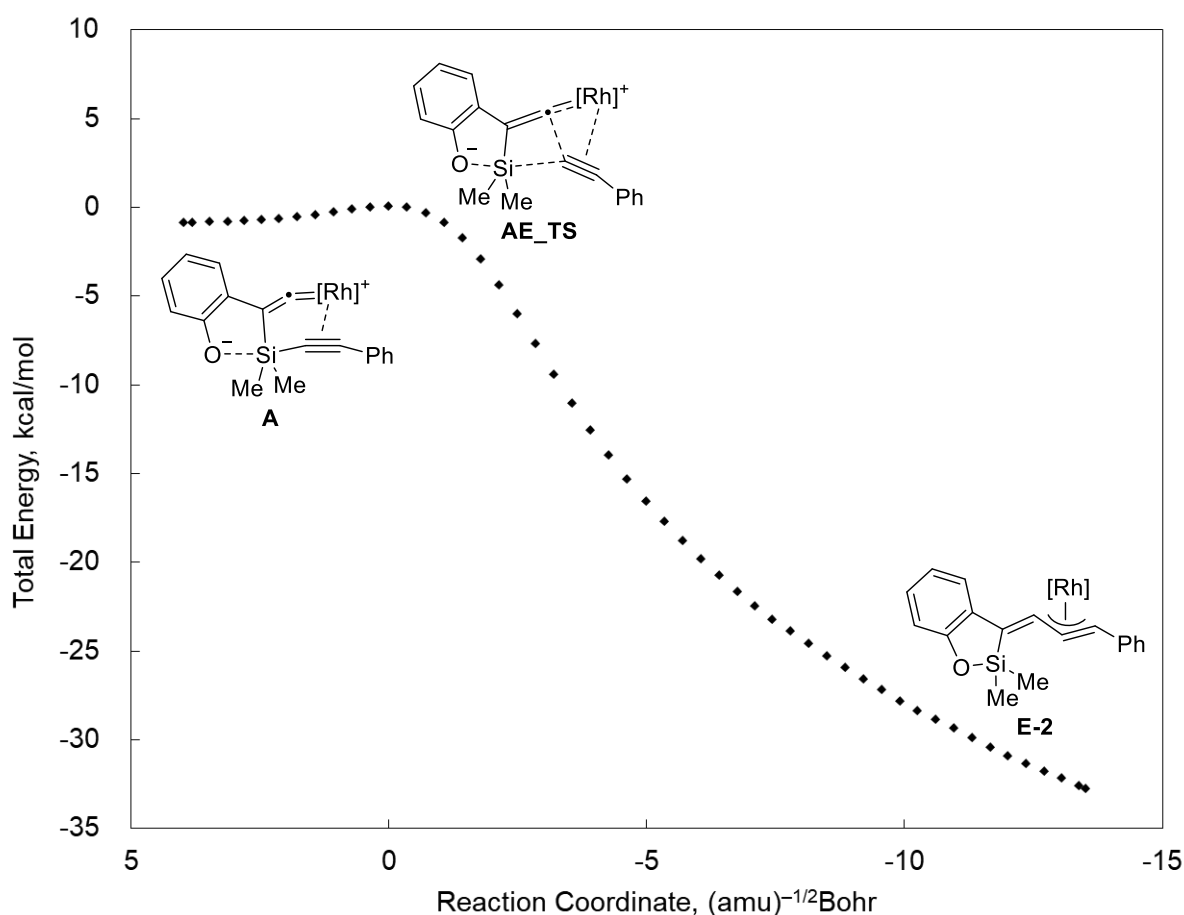


Figure S4.1. IRC curve for AE\_TS, transition state connecting A and E-2.

The followings are the cartesian coordinates and Gibbs free energies for the optimized structures for A, AE\_TS, E-1, and E-2 taken from Gaussian output. The imaginary frequency is also given for AE\_TS.

Compound: A

Gibbs Free Energies= -2856.943751 hartree

Standard orientation:

| Center<br>Number | Atomic<br>Number | Atomic<br>Type | Coordinates (Angstroms) |           |           |
|------------------|------------------|----------------|-------------------------|-----------|-----------|
|                  |                  |                | X                       | Y         | Z         |
| 1                | 1                | 0              | -4.807751               | -0.664985 | 0.017188  |
| 2                | 6                | 0              | -5.178902               | 0.335466  | 0.220741  |
| 3                | 6                | 0              | -6.098723               | 2.944757  | 0.742113  |
| 4                | 6                | 0              | -4.278786               | 1.368746  | 0.474948  |
| 5                | 6                | 0              | -6.544613               | 0.605637  | 0.227133  |
| 6                | 6                | 0              | -6.990187               | 1.905482  | 0.488402  |
| 7                | 6                | 0              | -4.721317               | 2.685468  | 0.736602  |
| 8                | 1                | 0              | -7.257622               | -0.188706 | 0.029349  |
| 9                | 1                | 0              | -8.057052               | 2.113734  | 0.493001  |
| 10               | 1                | 0              | -6.452679               | 3.951518  | 0.941840  |
| 11               | 8                | 0              | -3.798316               | 3.601835  | 0.962360  |
| 12               | 6                | 0              | -2.840824               | 1.296359  | 0.498420  |
| 13               | 6                | 0              | -1.754435               | 0.656602  | 0.352591  |
| 14               | 14               | 0              | -1.991651               | 3.098373  | 0.820537  |
| 15               | 6                | 0              | -1.681043               | 4.189861  | -0.691034 |
| 16               | 1                | 0              | -1.652971               | 3.560039  | -1.589251 |
| 17               | 1                | 0              | -0.706939               | 4.685784  | -0.612276 |
| 18               | 1                | 0              | -2.462106               | 4.943301  | -0.822928 |
| 19               | 6                | 0              | -1.606889               | 3.719943  | 2.562512  |
| 20               | 1                | 0              | -2.334827               | 4.461354  | 2.902789  |
| 21               | 1                | 0              | -0.599061               | 4.147250  | 2.608497  |
| 22               | 1                | 0              | -1.631831               | 2.872744  | 3.259598  |
| 23               | 6                | 0              | -0.157573               | 2.257733  | 0.659156  |
| 24               | 6                | 0              | 1.065967                | 1.982336  | 0.666557  |
| 25               | 6                | 0              | 2.468788                | 2.284323  | 0.889656  |
| 26               | 6                | 0              | 5.137395                | 2.959161  | 1.388043  |
| 27               | 6                | 0              | 3.231449                | 2.924378  | -0.094181 |
| 28               | 6                | 0              | 3.059691                | 1.975477  | 2.121923  |

|    |    |   |           |           |           |
|----|----|---|-----------|-----------|-----------|
| 29 | 6  | 0 | 4.383412  | 2.317425  | 2.369006  |
| 30 | 6  | 0 | 4.559685  | 3.256817  | 0.156501  |
| 31 | 1  | 0 | 2.779265  | 3.163899  | -1.050931 |
| 32 | 1  | 0 | 2.472514  | 1.464094  | 2.878218  |
| 33 | 1  | 0 | 4.831576  | 2.070015  | 3.326290  |
| 34 | 1  | 0 | 5.141552  | 3.754940  | -0.613376 |
| 35 | 1  | 0 | 6.173810  | 3.219363  | 1.581122  |
| 36 | 45 | 0 | 0.036378  | 0.085474  | 0.057176  |
| 37 | 15 | 0 | -0.711037 | -1.993965 | -0.456923 |
| 38 | 15 | 0 | 2.099617  | -0.771178 | -0.688145 |
| 39 | 6  | 0 | -0.690538 | -3.164645 | 0.949858  |
| 40 | 6  | 0 | -0.590629 | -4.882299 | 3.157142  |
| 41 | 6  | 0 | -0.708303 | -4.553503 | 0.769127  |
| 42 | 6  | 0 | -0.621047 | -2.647917 | 2.248249  |
| 43 | 6  | 0 | -0.573194 | -3.502979 | 3.346837  |
| 44 | 6  | 0 | -0.658994 | -5.406751 | 1.867275  |
| 45 | 1  | 0 | -0.768047 | -4.979432 | -0.228449 |
| 46 | 1  | 0 | -0.594377 | -1.570351 | 2.389450  |
| 47 | 1  | 0 | -0.518076 | -3.089800 | 4.349214  |
| 48 | 1  | 0 | -0.672814 | -6.481550 | 1.715371  |
| 49 | 1  | 0 | -0.549456 | -5.549719 | 4.012505  |
| 50 | 6  | 0 | -2.370656 | -2.135044 | -1.214838 |
| 51 | 6  | 0 | -4.875566 | -2.226387 | -2.457633 |
| 52 | 6  | 0 | -2.692949 | -1.225755 | -2.230883 |
| 53 | 6  | 0 | -3.320022 | -3.080083 | -0.818015 |
| 54 | 6  | 0 | -4.568020 | -3.123377 | -1.438606 |
| 55 | 6  | 0 | -3.935302 | -1.275747 | -2.852952 |
| 56 | 1  | 0 | -1.973683 | -0.462855 | -2.518973 |
| 57 | 1  | 0 | -5.300507 | -3.858050 | -1.118664 |
| 58 | 1  | 0 | -4.175046 | -0.563072 | -3.635789 |
| 59 | 1  | 0 | -5.850045 | -2.258374 | -2.935134 |
| 60 | 6  | 0 | 3.544557  | -0.872055 | 0.429103  |
| 61 | 6  | 0 | 5.626465  | -1.108508 | 2.281358  |
| 62 | 6  | 0 | 3.328513  | -1.496237 | 1.665224  |
| 63 | 6  | 0 | 4.804887  | -0.350456 | 0.140043  |

|    |   |   |           |           |           |
|----|---|---|-----------|-----------|-----------|
| 64 | 6 | 0 | 5.841075  | -0.471507 | 1.063684  |
| 65 | 6 | 0 | 4.364307  | -1.618572 | 2.583604  |
| 66 | 1 | 0 | 2.340917  | -1.879681 | 1.915559  |
| 67 | 1 | 0 | 4.982061  | 0.172976  | -0.793154 |
| 68 | 1 | 0 | 6.815761  | -0.053511 | 0.831060  |
| 69 | 1 | 0 | 4.185241  | -2.106309 | 3.537092  |
| 70 | 1 | 0 | 6.436140  | -1.199300 | 2.999220  |
| 71 | 6 | 0 | 2.676343  | -0.012846 | -2.250119 |
| 72 | 6 | 0 | 3.456610  | 1.155695  | -4.671174 |
| 73 | 6 | 0 | 3.752764  | -0.537268 | -2.977429 |
| 74 | 6 | 0 | 1.988976  | 1.093849  | -2.757836 |
| 75 | 6 | 0 | 2.377718  | 1.676409  | -3.962136 |
| 76 | 6 | 0 | 4.143299  | 0.046771  | -4.178047 |
| 77 | 1 | 0 | 4.298414  | -1.399993 | -2.604496 |
| 78 | 1 | 0 | 1.143935  | 1.495068  | -2.204339 |
| 79 | 1 | 0 | 1.835570  | 2.535894  | -4.344410 |
| 80 | 1 | 0 | 4.982367  | -0.365270 | -4.730093 |
| 81 | 1 | 0 | 3.761492  | 1.609277  | -5.609393 |
| 82 | 1 | 0 | -3.097137 | -3.780276 | -0.019422 |
| 83 | 6 | 0 | 0.441346  | -2.762568 | -1.682725 |
| 84 | 1 | 0 | 0.218172  | -3.820120 | -1.851427 |
| 85 | 1 | 0 | 0.292552  | -2.234757 | -2.631564 |
| 86 | 6 | 0 | 1.862154  | -2.559314 | -1.161395 |
| 87 | 1 | 0 | 2.022792  | -3.160377 | -0.259383 |
| 88 | 1 | 0 | 2.610484  | -2.865085 | -1.898033 |

-----  
 Transition state: **AE\_TS**

imaginary frequency= 208.30i cm<sup>-1</sup>

Gibbs Free Energies= -2856.939634 hartree

Standard orientation:

-----

| Center<br>Number | Atomic<br>Number | Atomic<br>Type | Coordinates (Angstroms) |           |          |
|------------------|------------------|----------------|-------------------------|-----------|----------|
|                  |                  |                | X                       | Y         | Z        |
| 1                | 1                | 0              | 4.436956                | -0.481920 | 0.469457 |

-----

|    |    |   |           |           |           |
|----|----|---|-----------|-----------|-----------|
| 2  | 6  | 0 | 4.879869  | 0.463532  | 0.164980  |
| 3  | 6  | 0 | 5.990760  | 2.932310  | -0.612293 |
| 4  | 6  | 0 | 4.063246  | 1.490488  | -0.305533 |
| 5  | 6  | 0 | 6.255617  | 0.666524  | 0.244313  |
| 6  | 6  | 0 | 6.796246  | 1.895248  | -0.145888 |
| 7  | 6  | 0 | 4.606743  | 2.742343  | -0.695788 |
| 8  | 1  | 0 | 6.903276  | -0.124538 | 0.609222  |
| 9  | 1  | 0 | 7.870234  | 2.050376  | -0.083028 |
| 10 | 1  | 0 | 6.419475  | 3.884584  | -0.909224 |
| 11 | 8  | 0 | 3.763158  | 3.677246  | -1.122472 |
| 12 | 6  | 0 | 2.630427  | 1.514320  | -0.464563 |
| 13 | 6  | 0 | 1.508975  | 0.885160  | -0.356170 |
| 14 | 14 | 0 | 1.971343  | 3.192992  | -1.073622 |
| 15 | 6  | 0 | 1.416021  | 4.477159  | 0.188571  |
| 16 | 1  | 0 | 1.338525  | 4.010757  | 1.177705  |
| 17 | 1  | 0 | 0.430037  | 4.878541  | -0.067072 |
| 18 | 1  | 0 | 2.135355  | 5.299440  | 0.252294  |
| 19 | 6  | 0 | 1.612911  | 3.489663  | -2.897231 |
| 20 | 1  | 0 | 2.357235  | 4.160943  | -3.336519 |
| 21 | 1  | 0 | 0.614483  | 3.916023  | -3.037734 |
| 22 | 1  | 0 | 1.647032  | 2.537601  | -3.439746 |
| 23 | 45 | 0 | -0.182216 | 0.082388  | -0.104355 |
| 24 | 6  | 0 | 0.066120  | 2.183830  | -0.846454 |
| 25 | 6  | 0 | -1.167367 | 1.894646  | -0.775117 |
| 26 | 15 | 0 | -2.180719 | -0.892015 | 0.625566  |
| 27 | 15 | 0 | 0.726681  | -1.915361 | 0.508508  |
| 28 | 6  | 0 | -1.681781 | -2.212709 | 1.833368  |
| 29 | 1  | 0 | -1.315472 | -1.709892 | 2.735252  |
| 30 | 1  | 0 | -2.537255 | -2.833285 | 2.118090  |
| 31 | 6  | 0 | -0.574668 | -3.051619 | 1.193374  |
| 32 | 1  | 0 | -0.986209 | -3.624798 | 0.354670  |
| 33 | 1  | 0 | -0.140646 | -3.757885 | 1.907421  |
| 34 | 6  | 0 | -3.176358 | -1.829392 | -0.585866 |
| 35 | 6  | 0 | -4.570752 | -3.328365 | -2.491148 |
| 36 | 6  | 0 | -4.289027 | -2.592994 | -0.210254 |

|    |   |   |           |           |           |
|----|---|---|-----------|-----------|-----------|
| 37 | 6 | 0 | -2.762110 | -1.838820 | -1.921176 |
| 38 | 6 | 0 | -3.457336 | -2.584072 | -2.871121 |
| 39 | 6 | 0 | -4.985019 | -3.334244 | -1.159276 |
| 40 | 1 | 0 | -4.620310 | -2.604396 | 0.824846  |
| 41 | 1 | 0 | -1.885013 | -1.263855 | -2.209471 |
| 42 | 1 | 0 | -3.126841 | -2.583419 | -3.905192 |
| 43 | 1 | 0 | -5.849320 | -3.918982 | -0.859831 |
| 44 | 1 | 0 | -5.114684 | -3.908673 | -3.230263 |
| 45 | 6 | 0 | -3.334356 | 0.153522  | 1.581157  |
| 46 | 6 | 0 | -4.944478 | 1.869860  | 3.093069  |
| 47 | 6 | 0 | -2.800656 | 0.849597  | 2.673741  |
| 48 | 6 | 0 | -4.673972 | 0.343607  | 1.241109  |
| 49 | 6 | 0 | -5.474046 | 1.198235  | 1.996154  |
| 50 | 6 | 0 | -3.602563 | 1.697021  | 3.429399  |
| 51 | 1 | 0 | -1.747848 | 0.741945  | 2.925345  |
| 52 | 1 | 0 | -5.096406 | -0.154891 | 0.375465  |
| 53 | 1 | 0 | -6.512280 | 1.345516  | 1.714969  |
| 54 | 1 | 0 | -3.177948 | 2.228396  | 4.275773  |
| 55 | 1 | 0 | -5.570659 | 2.536167  | 3.678743  |
| 56 | 6 | 0 | 2.008509  | -1.802365 | 1.818465  |
| 57 | 6 | 0 | 3.977830  | -1.541987 | 3.789074  |
| 58 | 6 | 0 | 2.925757  | -2.835791 | 2.043380  |
| 59 | 6 | 0 | 2.086868  | -0.640615 | 2.593157  |
| 60 | 6 | 0 | 3.065507  | -0.512383 | 3.576036  |
| 61 | 6 | 0 | 3.905480  | -2.704574 | 3.022742  |
| 62 | 1 | 0 | 2.890725  | -3.739785 | 1.441923  |
| 63 | 1 | 0 | 1.391956  | 0.173279  | 2.404701  |
| 64 | 1 | 0 | 3.121948  | 0.398450  | 4.164076  |
| 65 | 1 | 0 | 4.618036  | -3.508046 | 3.182603  |
| 66 | 1 | 0 | 4.749227  | -1.437751 | 4.546037  |
| 67 | 6 | 0 | 1.561376  | -2.888699 | -0.797826 |
| 68 | 6 | 0 | 2.943543  | -4.299660 | -2.782508 |
| 69 | 6 | 0 | 1.494045  | -4.285395 | -0.852055 |
| 70 | 6 | 0 | 2.328456  | -2.206889 | -1.750220 |
| 71 | 6 | 0 | 3.019037  | -2.909053 | -2.733026 |

|    |   |   |           |           |           |
|----|---|---|-----------|-----------|-----------|
| 72 | 6 | 0 | 2.179556  | -4.985883 | -1.842170 |
| 73 | 1 | 0 | 0.913163  | -4.840480 | -0.121555 |
| 74 | 1 | 0 | 2.381317  | -1.122031 | -1.726042 |
| 75 | 1 | 0 | 3.611031  | -2.367667 | -3.464518 |
| 76 | 1 | 0 | 2.116810  | -6.069247 | -1.875135 |
| 77 | 1 | 0 | 3.477432  | -4.846889 | -3.553395 |
| 78 | 6 | 0 | -2.561793 | 2.290247  | -0.877921 |
| 79 | 6 | 0 | -5.238166 | 3.085575  | -1.067328 |
| 80 | 6 | 0 | -3.067758 | 3.281569  | -0.027788 |
| 81 | 6 | 0 | -3.412594 | 1.696049  | -1.817413 |
| 82 | 6 | 0 | -4.741414 | 2.096277  | -1.913214 |
| 83 | 6 | 0 | -4.398185 | 3.673426  | -0.123556 |
| 84 | 1 | 0 | -2.412762 | 3.731156  | 0.711833  |
| 85 | 1 | 0 | -3.025872 | 0.921541  | -2.471718 |
| 86 | 1 | 0 | -5.390230 | 1.630482  | -2.649099 |
| 87 | 1 | 0 | -4.781901 | 4.435951  | 0.547471  |
| 88 | 1 | 0 | -6.277377 | 3.392434  | -1.138129 |

-----

Compound: **E-1**

Gibbs Free Energies= -2856.984037 hartree

Standard orientation:

| Center<br>Number | Atomic<br>Number | Atomic<br>Type | Coordinates (Angstroms) |           |           |
|------------------|------------------|----------------|-------------------------|-----------|-----------|
|                  |                  |                | X                       | Y         | Z         |
| 1                | 15               | 0              | -0.691570               | -1.487672 | 0.570050  |
| 2                | 15               | 0              | 2.316741                | -0.965119 | 0.639392  |
| 3                | 6                | 0              | -1.854484               | -2.582585 | -0.327109 |
| 4                | 6                | 0              | -3.528549               | -4.190556 | -1.896370 |
| 5                | 6                | 0              | -3.242020               | -2.443625 | -0.254768 |
| 6                | 6                | 0              | -1.312582               | -3.530048 | -1.206240 |
| 7                | 6                | 0              | -2.143272               | -4.335595 | -1.976970 |
| 8                | 6                | 0              | -4.074195               | -3.240796 | -1.038390 |
| 9                | 1                | 0              | -3.685405               | -1.706606 | 0.404707  |
| 10               | 1                | 0              | -0.233618               | -3.627182 | -1.303602 |

|    |   |   |           |           |           |
|----|---|---|-----------|-----------|-----------|
| 11 | 1 | 0 | -1.709636 | -5.069557 | -2.649628 |
| 12 | 1 | 0 | -5.150533 | -3.109115 | -0.977274 |
| 13 | 1 | 0 | -4.176987 | -4.812611 | -2.506111 |
| 14 | 6 | 0 | -1.693316 | -0.686350 | 1.885952  |
| 15 | 6 | 0 | -3.105865 | 0.585459  | 3.943704  |
| 16 | 6 | 0 | -1.601263 | 0.696401  | 2.061572  |
| 17 | 6 | 0 | -2.499696 | -1.428005 | 2.758073  |
| 18 | 6 | 0 | -3.205310 | -0.795873 | 3.777597  |
| 19 | 6 | 0 | -2.301692 | 1.330945  | 3.084893  |
| 20 | 1 | 0 | -0.979678 | 1.271025  | 1.380865  |
| 21 | 1 | 0 | -2.589922 | -2.504470 | 2.636394  |
| 22 | 1 | 0 | -3.831963 | -1.381385 | 4.443382  |
| 23 | 1 | 0 | -2.224986 | 2.407801  | 3.203288  |
| 24 | 1 | 0 | -3.656445 | 1.077783  | 4.739668  |
| 25 | 6 | 0 | 3.471041  | -2.210606 | -0.050908 |
| 26 | 6 | 0 | 5.134796  | -4.163968 | -1.172094 |
| 27 | 6 | 0 | 4.447750  | -2.844585 | 0.728051  |
| 28 | 6 | 0 | 3.333757  | -2.574755 | -1.393420 |
| 29 | 6 | 0 | 4.161706  | -3.546408 | -1.952956 |
| 30 | 6 | 0 | 5.276736  | -3.812604 | 0.170323  |
| 31 | 1 | 0 | 4.570883  | -2.575271 | 1.774077  |
| 32 | 1 | 0 | 2.566178  | -2.094275 | -1.994589 |
| 33 | 1 | 0 | 4.044009  | -3.820667 | -2.996984 |
| 34 | 1 | 0 | 6.032899  | -4.294433 | 0.782718  |
| 35 | 1 | 0 | 5.781388  | -4.920870 | -1.605911 |
| 36 | 6 | 0 | 3.369293  | 0.326170  | 1.402429  |
| 37 | 6 | 0 | 4.792954  | 2.496423  | 2.457595  |
| 38 | 6 | 0 | 4.751509  | 0.416788  | 1.229245  |
| 39 | 6 | 0 | 2.705387  | 1.344853  | 2.099423  |
| 40 | 6 | 0 | 3.411321  | 2.418519  | 2.629262  |
| 41 | 6 | 0 | 5.458957  | 1.495982  | 1.756418  |
| 42 | 1 | 0 | 5.283394  | -0.345722 | 0.669380  |
| 43 | 1 | 0 | 1.623467  | 1.306892  | 2.209607  |
| 44 | 1 | 0 | 2.882249  | 3.200280  | 3.166047  |
| 45 | 1 | 0 | 6.533660  | 1.555009  | 1.611273  |

|    |    |   |           |           |           |
|----|----|---|-----------|-----------|-----------|
| 46 | 1  | 0 | 5.345700  | 3.338039  | 2.864368  |
| 47 | 45 | 0 | 0.601675  | -0.143353 | -0.630497 |
| 48 | 6  | 0 | -0.173573 | 2.159743  | -1.600045 |
| 49 | 6  | 0 | -2.295952 | 0.993322  | -1.222657 |
| 50 | 6  | 0 | -3.486123 | 0.865056  | -0.998779 |
| 51 | 6  | 0 | -4.855776 | 0.643003  | -0.657153 |
| 52 | 6  | 0 | -7.515163 | 0.114898  | 0.054263  |
| 53 | 6  | 0 | -5.841319 | 0.502228  | -1.645754 |
| 54 | 6  | 0 | -5.221551 | 0.519782  | 0.694161  |
| 55 | 6  | 0 | -6.541258 | 0.256182  | 1.042046  |
| 56 | 6  | 0 | -7.159876 | 0.240260  | -1.287955 |
| 57 | 1  | 0 | -5.563777 | 0.591813  | -2.691377 |
| 58 | 1  | 0 | -4.460496 | 0.626787  | 1.461070  |
| 59 | 1  | 0 | -6.808598 | 0.159174  | 2.090288  |
| 60 | 1  | 0 | -7.913284 | 0.130625  | -2.062386 |
| 61 | 1  | 0 | -8.545116 | -0.092263 | 0.328561  |
| 62 | 6  | 0 | 1.289720  | 1.974553  | -1.709927 |
| 63 | 6  | 0 | 4.081945  | 1.928625  | -1.689032 |
| 64 | 6  | 0 | 2.032412  | 3.059482  | -1.163355 |
| 65 | 6  | 0 | 1.977652  | 0.903223  | -2.310497 |
| 66 | 6  | 0 | 3.391314  | 0.893134  | -2.285267 |
| 67 | 6  | 0 | 3.407543  | 3.034294  | -1.132793 |
| 68 | 1  | 0 | 1.434382  | 0.186410  | -2.927964 |
| 69 | 1  | 0 | 3.927303  | 0.068458  | -2.744185 |
| 70 | 1  | 0 | 3.958244  | 3.858412  | -0.691477 |
| 71 | 1  | 0 | 5.167042  | 1.909663  | -1.661758 |
| 72 | 14 | 0 | -0.389866 | 3.926212  | -1.038184 |
| 73 | 6  | 0 | -1.347628 | 4.083069  | 0.560832  |
| 74 | 1  | 0 | -1.571825 | 5.125402  | 0.810087  |
| 75 | 1  | 0 | -0.774650 | 3.645643  | 1.385739  |
| 76 | 1  | 0 | -2.293586 | 3.534381  | 0.479946  |
| 77 | 6  | 0 | -0.912343 | 5.204442  | -2.297633 |
| 78 | 1  | 0 | -0.329017 | 5.109980  | -3.219310 |
| 79 | 1  | 0 | -0.782987 | 6.220085  | -1.906943 |
| 80 | 1  | 0 | -1.971294 | 5.072695  | -2.549412 |

|    |   |   |           |           |           |
|----|---|---|-----------|-----------|-----------|
| 81 | 8 | 0 | 1.296395  | 4.113699  | -0.711010 |
| 82 | 6 | 0 | -0.897487 | 1.015474  | -1.412204 |
| 83 | 6 | 0 | 0.362302  | -2.654844 | 1.566467  |
| 84 | 1 | 0 | 0.690173  | -3.462708 | 0.902333  |
| 85 | 1 | 0 | -0.211621 | -3.104285 | 2.382787  |
| 86 | 6 | 0 | 1.570578  | -1.871487 | 2.084419  |
| 87 | 1 | 0 | 2.297400  | -2.526840 | 2.573663  |
| 88 | 1 | 0 | 1.250840  | -1.119613 | 2.815372  |

-----

Compound: **E-2**

Gibbs Free Energies= -2857.002176 hartree

Standard orientation:

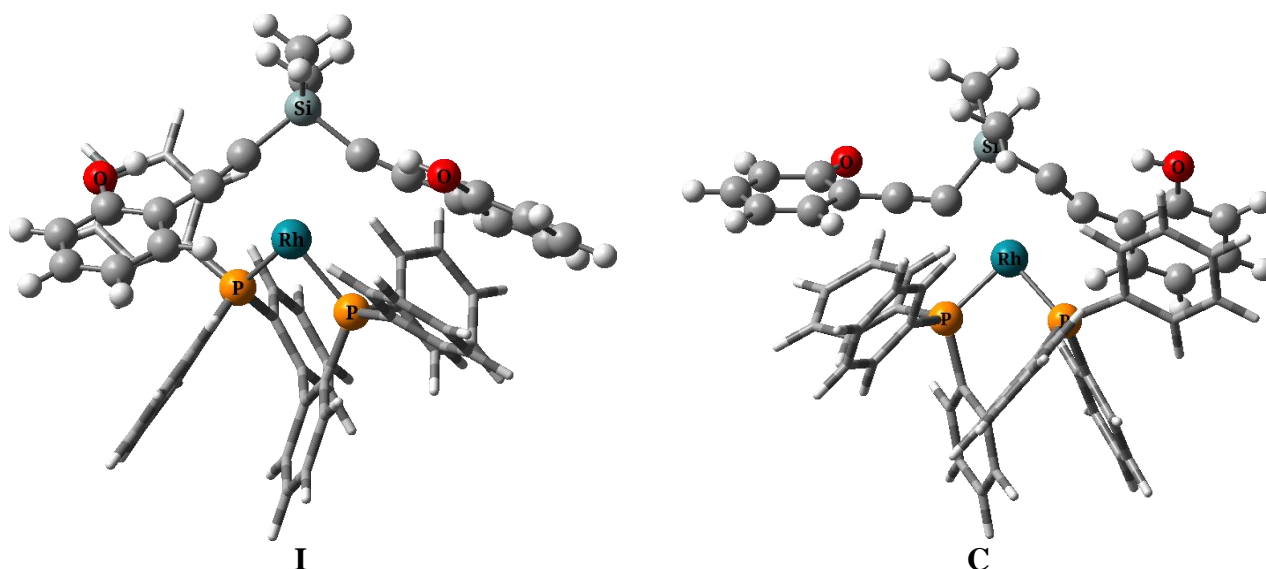
| Center<br>Number | Atomic<br>Number | Atomic<br>Type | Coordinates (Angstroms) |           |           |
|------------------|------------------|----------------|-------------------------|-----------|-----------|
|                  |                  |                | X                       | Y         | Z         |
| 1                | 1                | 0              | -4.807751               | -0.664985 | 0.017188  |
| 2                | 6                | 0              | -5.178902               | 0.335466  | 0.220741  |
| 3                | 6                | 0              | -6.098723               | 2.944757  | 0.742113  |
| 4                | 6                | 0              | -4.278786               | 1.368746  | 0.474948  |
| 5                | 6                | 0              | -6.544613               | 0.605637  | 0.227133  |
| 6                | 6                | 0              | -6.990187               | 1.905482  | 0.488402  |
| 7                | 6                | 0              | -4.721317               | 2.685468  | 0.736602  |
| 8                | 1                | 0              | -7.257622               | -0.188706 | 0.029349  |
| 9                | 1                | 0              | -8.057052               | 2.113734  | 0.493001  |
| 10               | 1                | 0              | -6.452679               | 3.951518  | 0.941840  |
| 11               | 8                | 0              | -3.798316               | 3.601835  | 0.962360  |
| 12               | 6                | 0              | -2.840824               | 1.296359  | 0.498420  |
| 13               | 6                | 0              | -1.754435               | 0.656602  | 0.352591  |
| 14               | 14               | 0              | -1.991651               | 3.098373  | 0.820537  |
| 15               | 6                | 0              | -1.681043               | 4.189861  | -0.691034 |
| 16               | 1                | 0              | -1.652971               | 3.560039  | -1.589251 |
| 17               | 1                | 0              | -0.706939               | 4.685784  | -0.612276 |
| 18               | 1                | 0              | -2.462106               | 4.943301  | -0.822928 |
| 19               | 6                | 0              | -1.606889               | 3.719943  | 2.562512  |

|    |    |   |           |           |           |
|----|----|---|-----------|-----------|-----------|
| 20 | 1  | 0 | -2.334827 | 4.461354  | 2.902789  |
| 21 | 1  | 0 | -0.599061 | 4.147250  | 2.608497  |
| 22 | 1  | 0 | -1.631831 | 2.872744  | 3.259598  |
| 23 | 6  | 0 | -0.157573 | 2.257733  | 0.659156  |
| 24 | 6  | 0 | 1.065967  | 1.982336  | 0.666557  |
| 25 | 6  | 0 | 2.468788  | 2.284323  | 0.889656  |
| 26 | 6  | 0 | 5.137395  | 2.959161  | 1.388043  |
| 27 | 6  | 0 | 3.231449  | 2.924378  | -0.094181 |
| 28 | 6  | 0 | 3.059691  | 1.975477  | 2.121923  |
| 29 | 6  | 0 | 4.383412  | 2.317425  | 2.369006  |
| 30 | 6  | 0 | 4.559685  | 3.256817  | 0.156501  |
| 31 | 1  | 0 | 2.779265  | 3.163899  | -1.050931 |
| 32 | 1  | 0 | 2.472514  | 1.464094  | 2.878218  |
| 33 | 1  | 0 | 4.831576  | 2.070015  | 3.326290  |
| 34 | 1  | 0 | 5.141552  | 3.754940  | -0.613376 |
| 35 | 1  | 0 | 6.173810  | 3.219363  | 1.581122  |
| 36 | 45 | 0 | 0.036378  | 0.085474  | 0.057176  |
| 37 | 15 | 0 | -0.711037 | -1.993965 | -0.456923 |
| 38 | 15 | 0 | 2.099617  | -0.771178 | -0.688145 |
| 39 | 6  | 0 | -0.690538 | -3.164645 | 0.949858  |
| 40 | 6  | 0 | -0.590629 | -4.882299 | 3.157142  |
| 41 | 6  | 0 | -0.708303 | -4.553503 | 0.769127  |
| 42 | 6  | 0 | -0.621047 | -2.647917 | 2.248249  |
| 43 | 6  | 0 | -0.573194 | -3.502979 | 3.346837  |
| 44 | 6  | 0 | -0.658994 | -5.406751 | 1.867275  |
| 45 | 1  | 0 | -0.768047 | -4.979432 | -0.228449 |
| 46 | 1  | 0 | -0.594377 | -1.570351 | 2.389450  |
| 47 | 1  | 0 | -0.518076 | -3.089800 | 4.349214  |
| 48 | 1  | 0 | -0.672814 | -6.481550 | 1.715371  |
| 49 | 1  | 0 | -0.549456 | -5.549719 | 4.012505  |
| 50 | 6  | 0 | -2.370656 | -2.135044 | -1.214838 |
| 51 | 6  | 0 | -4.875566 | -2.226387 | -2.457633 |
| 52 | 6  | 0 | -2.692949 | -1.225755 | -2.230883 |
| 53 | 6  | 0 | -3.320022 | -3.080083 | -0.818015 |
| 54 | 6  | 0 | -4.568020 | -3.123377 | -1.438606 |

|    |   |   |           |           |           |
|----|---|---|-----------|-----------|-----------|
| 55 | 6 | 0 | -3.935302 | -1.275747 | -2.852952 |
| 56 | 1 | 0 | -1.973683 | -0.462855 | -2.518973 |
| 57 | 1 | 0 | -5.300507 | -3.858050 | -1.118664 |
| 58 | 1 | 0 | -4.175046 | -0.563072 | -3.635789 |
| 59 | 1 | 0 | -5.850045 | -2.258374 | -2.935134 |
| 60 | 6 | 0 | 3.544557  | -0.872055 | 0.429103  |
| 61 | 6 | 0 | 5.626465  | -1.108508 | 2.281358  |
| 62 | 6 | 0 | 3.328513  | -1.496237 | 1.665224  |
| 63 | 6 | 0 | 4.804887  | -0.350456 | 0.140043  |
| 64 | 6 | 0 | 5.841075  | -0.471507 | 1.063684  |
| 65 | 6 | 0 | 4.364307  | -1.618572 | 2.583604  |
| 66 | 1 | 0 | 2.340917  | -1.879681 | 1.915559  |
| 67 | 1 | 0 | 4.982061  | 0.172976  | -0.793154 |
| 68 | 1 | 0 | 6.815761  | -0.053511 | 0.831060  |
| 69 | 1 | 0 | 4.185241  | -2.106309 | 3.537092  |
| 70 | 1 | 0 | 6.436140  | -1.199300 | 2.999220  |
| 71 | 6 | 0 | 2.676343  | -0.012846 | -2.250119 |
| 72 | 6 | 0 | 3.456610  | 1.155695  | -4.671174 |
| 73 | 6 | 0 | 3.752764  | -0.537268 | -2.977429 |
| 74 | 6 | 0 | 1.988976  | 1.093849  | -2.757836 |
| 75 | 6 | 0 | 2.377718  | 1.676409  | -3.962136 |
| 76 | 6 | 0 | 4.143299  | 0.046771  | -4.178047 |
| 77 | 1 | 0 | 4.298414  | -1.399993 | -2.604496 |
| 78 | 1 | 0 | 1.143935  | 1.495068  | -2.204339 |
| 79 | 1 | 0 | 1.835570  | 2.535894  | -4.344410 |
| 80 | 1 | 0 | 4.982367  | -0.365270 | -4.730093 |
| 81 | 1 | 0 | 3.761492  | 1.609277  | -5.609393 |
| 82 | 1 | 0 | -3.097137 | -3.780276 | -0.019422 |
| 83 | 6 | 0 | 0.441346  | -2.762568 | -1.682725 |
| 84 | 1 | 0 | 0.218172  | -3.820120 | -1.851427 |
| 85 | 1 | 0 | 0.292552  | -2.234757 | -2.631564 |
| 86 | 6 | 0 | 1.862154  | -2.559314 | -1.161395 |
| 87 | 1 | 0 | 2.022792  | -3.160377 | -0.259383 |
| 88 | 1 | 0 | 2.610484  | -2.865085 | -1.898033 |

## II. Computational Study 2

**Calculation method:** Calculations for mechanistic studies were performed using the two-layer (QM:QM) ONIOM method.<sup>8)</sup> It subdivides the molecule into two layers, with each being described at a different level of theory. The important part of the molecule is described at a high level of theory. The whole molecule is treated using computationally cheaper lower-level approaches. Density functional theory (DFT) was used as the high level of theory, combined with the semiempirical PM6 method<sup>9)</sup> as the low level. As the DFT method, the long-range and dispersion corrected  $\omega$ B97X-D functional was selected.<sup>1)</sup> The 6-31+G(d,p) basis set was employed for H, C, O, Si, and P atoms.<sup>10)</sup> The Stuttgart-Dresden SDD effective core potential basis set was used for Rh atom.<sup>2)</sup> An additional f polarization function was added to Rh atom ( $\zeta_{f(\text{Rh})}=1.350$ ).<sup>11)</sup> The Figure S2 illustrates for distinguishing ONIOM layers visually: ball-and-stick and tube model representations for the  $\omega$ B97X-D and PM6 layers, respectively. The solvent effect was not included in the ONIOM calculations because the  $\pi$ -Rh dative bonds in the structures such as **I** and **C** were cleaved in the ONIOM calculations including the solvent effect of dichloromethane by using the Polarizable Continuum Model using the integral equation formalism (IEFPCM).<sup>12)</sup> The formation of the  $\pi$ -Rh dative bonds in the structures **I**, **C**, **D**, **B**, and **A** was confirmed by the DFT calculations for the whole molecule including the solvent effect of dichloromethane by using IEFPCM. The DFT calculations of the transition states are under progress, and we will report the details elsewhere. The optimized molecular structures were verified by vibrational analysis; equilibrium structures did not have imaginary frequencies and transition state structures had only one imaginary frequency corresponding to the reaction coordinate. Additionally, the intrinsic reaction coordinate (IRC) calculations<sup>5),13)</sup> were carried out to check whether the transition state leads to the reactant and the product, or not. Gibbs energies were calculated by using the unscaled vibrational frequencies. All calculations were carried out using the Gaussian 16 program.<sup>7)</sup>



**Figure S4.2.** Optimized structures and distinguishing ONIOM layers visually: ball-and-stick and tube model representations for the  $\omega$ B97X-D and PM6 layers, respectively. (Continued)

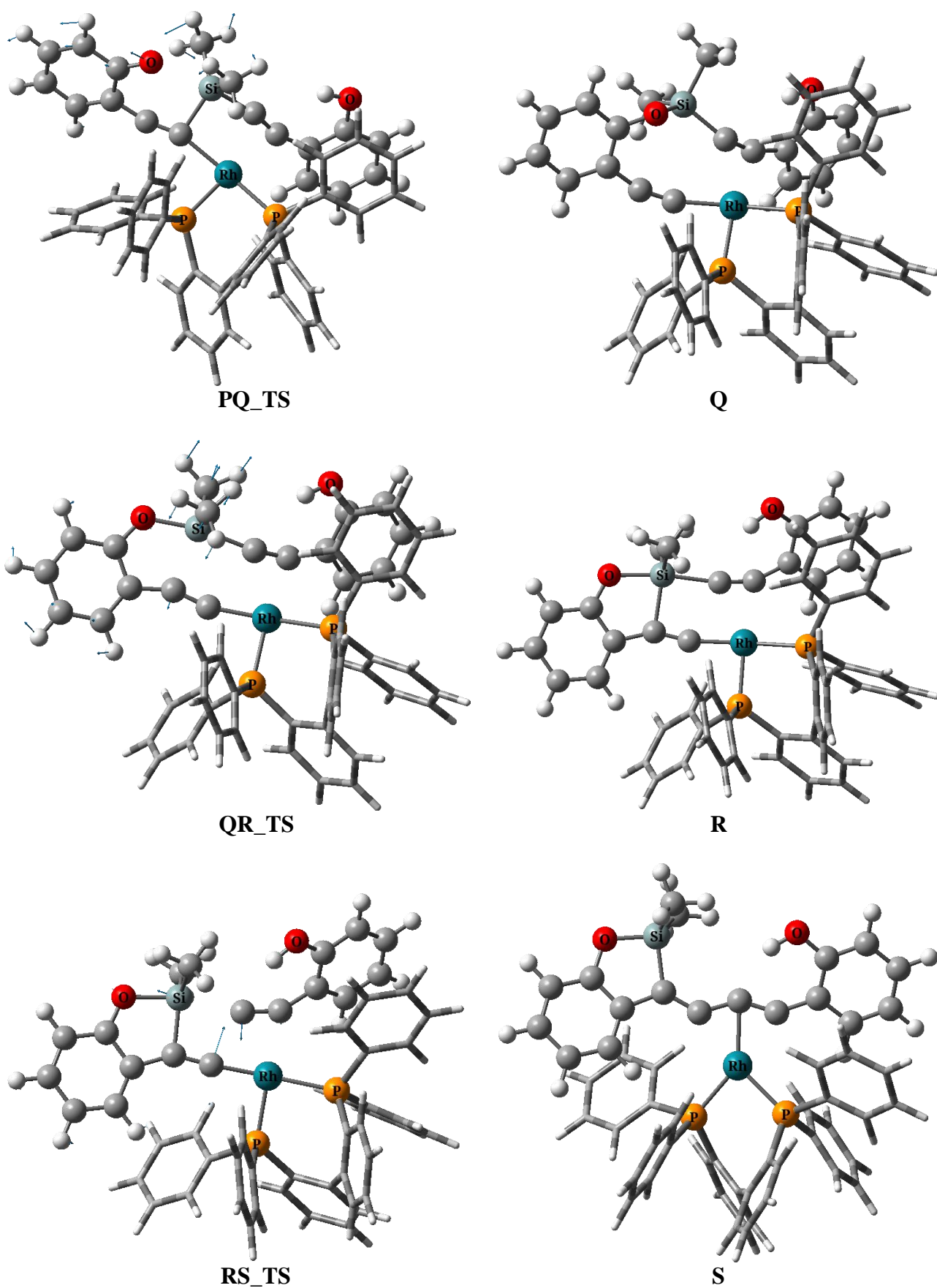


Figure S4.2. Continued.

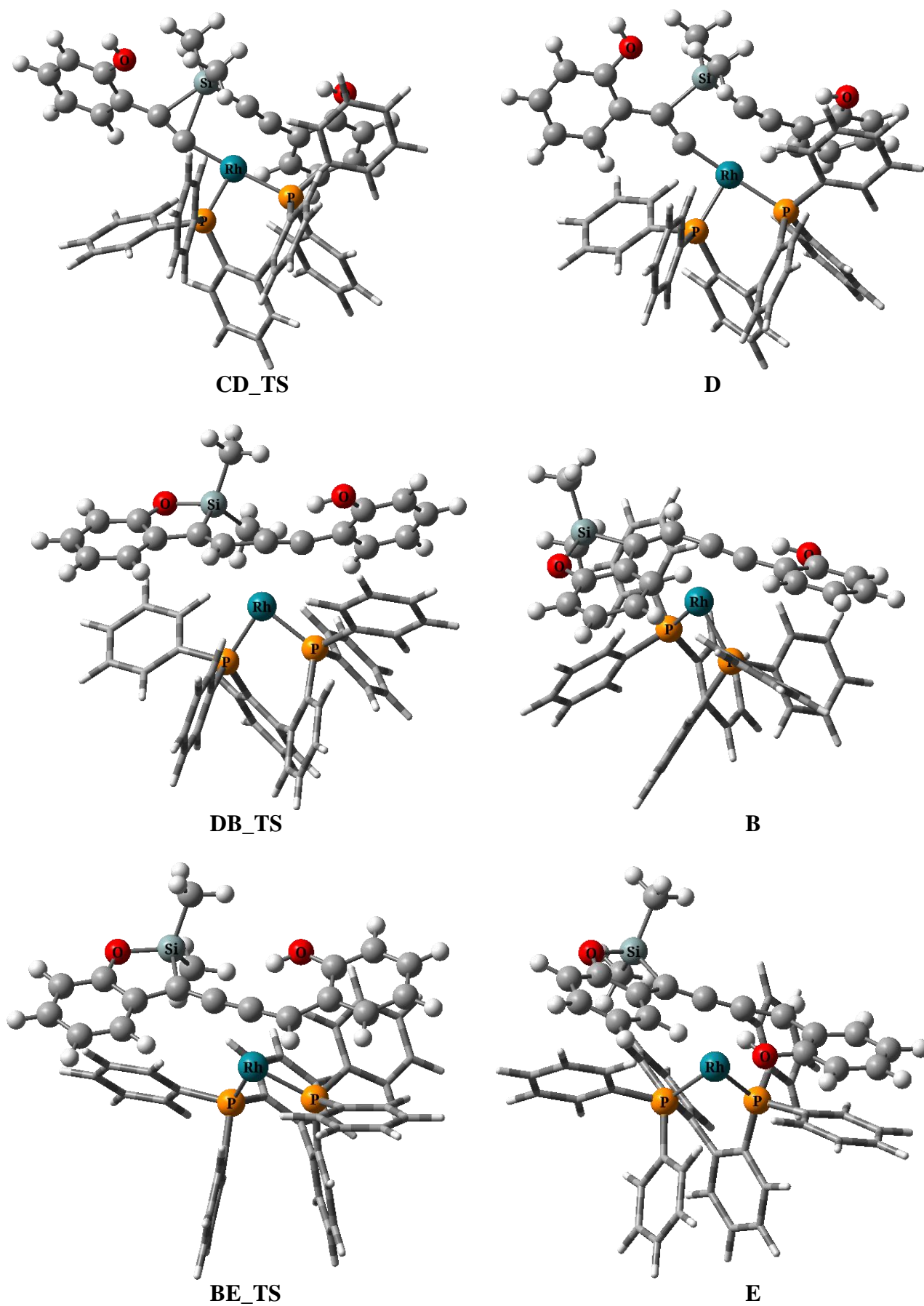
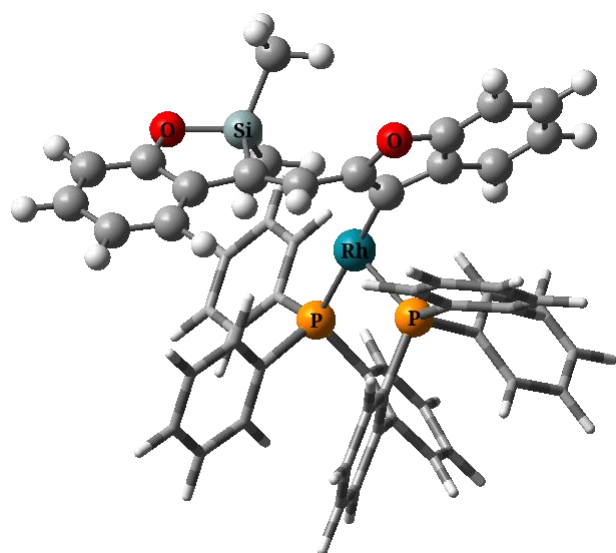
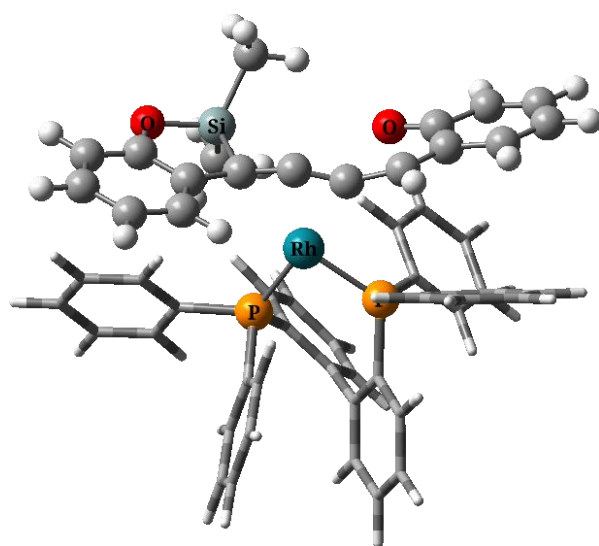


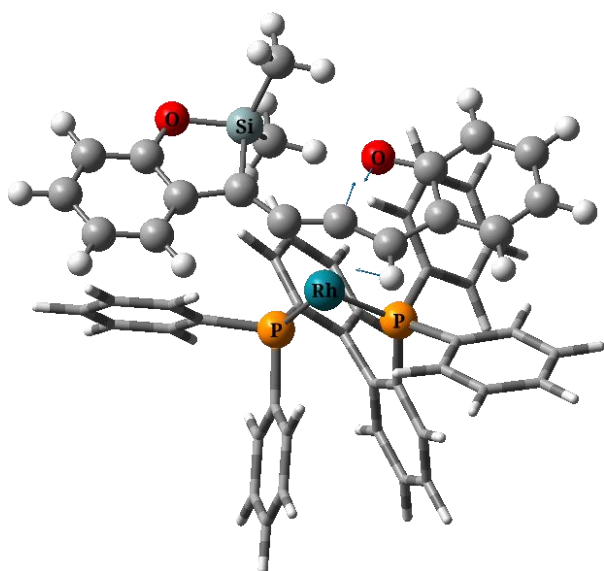
Figure S4.2. Continued.



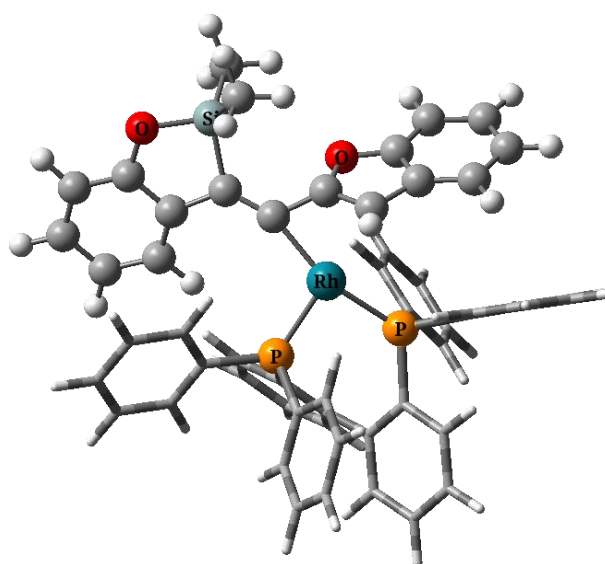
CD\_TS



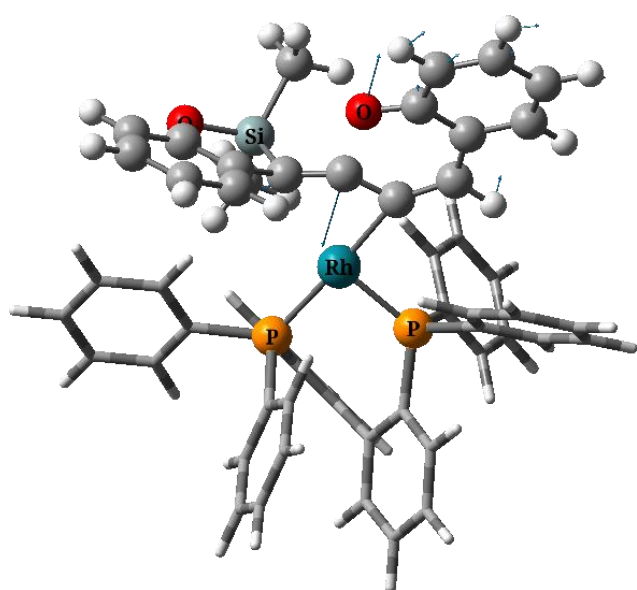
$\Delta$



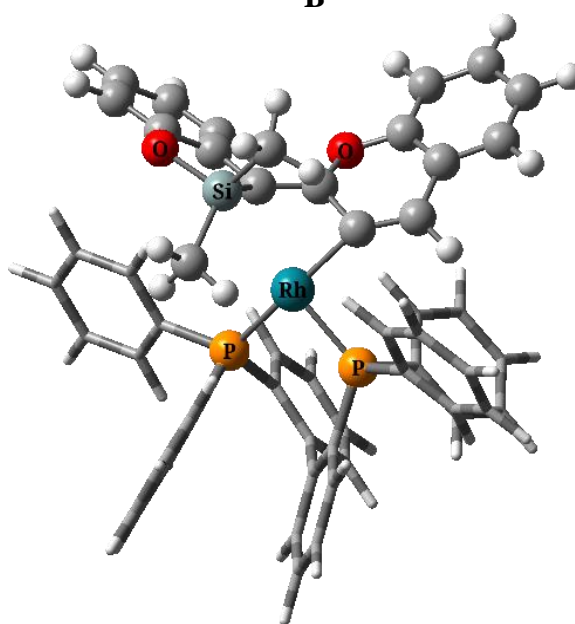
DB\_TS



B



BE\_TS



E

Figure S4.2. Continued.

**Table S4.1.** The electronic energy and thermal correction to Gibbs free energy of the optimized structures by the ONIOM calculations. The imaginary frequency is also given for **TS**.

| compound                                | <b>BF<sub>4</sub><sup>-</sup></b> | <b>HBF<sub>4</sub></b> | <b>I</b>     | <b>C</b>        | <b>CD_TS</b>    |
|---|-----------------------------------|------------------------|--------------|-----------------|-----------------|
| Electronic energy (Hartree)             | -424.442808                       | -424.9143366           | -1931.641037 | -1931.181644    | -1931.171225    |
| Gibbs correction (Hartree)              | -0.011363                         | -0.007926              | 0.690744     | 0.677719        | 0.677786        |
| imaginary frequency (cm <sup>-1</sup> ) | –                                 | –                      | –            | –               | 106.07 <i>i</i> |
| compound                                | <b>D</b>                          | <b>DB_TS</b>           | <b>B</b>     | <b>BE_TS</b>    | <b>E</b>        |
| Electronic energy (Hartree)             | -1931.212685                      | -1931.184947           | -1931.185567 | -1931.183752    | -1931.255651    |
| Gibbs correction (Hartree)              | 0.680991                          | 0.680187               | 0.67858      | 0.681787        | 0.682145        |
| imaginary frequency (cm <sup>-1</sup> ) | –                                 | 59.03 <i>i</i>         | –            | 197.93 <i>i</i> | –               |
| compound                                | <b>IA_TS</b>                      | <b>A</b>               | <b>G-Z</b>   | <b>G-E</b>      | <b>H-Z</b>      |
| Electronic energy (Hartree)             | -1931.614513                      | -1931.615972           | -1931.697474 | -1931.697502    | -1931.68519     |
| Gibbs correction (Hartree)              | 0.691075                          | 0.688626               | 0.693392     | 0.69421         | 0.694932        |
| imaginary frequency (cm <sup>-1</sup> ) | 58.72 <i>i</i>                    | –                      | –            | –               | –               |
| compound                                | <b>H-E</b>                        | <b>J</b>               | <b>M</b>     | <b>MN_TS</b>    | <b>N</b>        |
| Electronic energy (Hartree)             | -1931.680589                      | -1931.280147           | -1931.238182 | -1931.213682    | -1931.283452    |
| Gibbs correction (Hartree)              | 0.694152                          | 0.685338               | 0.682995     | 0.685253        | 0.687965        |
| imaginary frequency (cm <sup>-1</sup> ) | –                                 | –                      | –            | 282.35 <i>i</i> | –               |
| compound                                | <b>MO_TS</b>                      | <b>O</b>               |              |                 |                 |
| Electronic energy (Hartree)             | -1931.22875                       | -1931.284128           |              |                 |                 |
| Gibbs correction (Hartree)              | 0.683025                          | 0.687224               |              |                 |                 |
| imaginary frequency (cm <sup>-1</sup> ) | 322.15 <i>i</i>                   | –                      |              |                 |                 |

| Compound B |                         |           |           | H                              | -1.996559 | -1.396240 | 4.486758  |
|------------|-------------------------|-----------|-----------|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| -----      |                         |           |           | H                              | -1.818782 | -3.833080 | 4.967350  |
| Atomic     | Coordinates (Angstroms) |           |           | C                              | 3.107382  | -0.538988 | -1.048237 |
| Symbol     | X                       | Y         | Z         | C                              | 4.757526  | -1.419199 | -3.120694 |
| -----      |                         |           |           | C                              | 4.382571  | -1.034847 | -0.754736 |
| H          | -4.934400               | -1.225989 | -0.293604 | C                              | 2.642902  | -0.508652 | -2.366293 |
| C          | -5.486837               | -0.307530 | -0.107865 | C                              | 3.474003  | -0.945499 | -3.405939 |
| C          | -6.883601               | 2.091980  | 0.362538  | C                              | 5.209267  | -1.468109 | -1.796668 |
| C          | -4.803528               | 0.903184  | -0.005518 | H                              | 4.750259  | -1.104547 | 0.272337  |
| C          | -6.873277               | -0.321662 | 0.024868  | H                              | 1.629523  | -0.146401 | -2.602370 |
| C          | -7.555196               | 0.877429  | 0.259867  | H                              | 3.117962  | -0.916024 | -4.434844 |
| C          | -5.488583               | 2.116642  | 0.228440  | H                              | 6.206466  | -1.845888 | -1.576848 |
| H          | -7.418863               | -1.255640 | -0.051890 | H                              | 5.406973  | -1.754081 | -3.929352 |
| H          | -8.636080               | 0.863270  | 0.364372  | C                              | 2.859173  | 1.425820  | 1.085225  |
| H          | -7.415620               | 3.019098  | 0.543243  | C                              | 4.052126  | 3.485589  | 2.549910  |
| O          | -4.763070               | 3.213131  | 0.308764  | C                              | 4.206962  | 1.723205  | 0.886055  |
| C          | -3.381921               | 1.120854  | -0.110073 | C                              | 2.088284  | 2.188512  | 1.978272  |
| C          | -2.189532               | 0.704843  | -0.214186 | C                              | 2.690007  | 3.207358  | 2.720936  |
| Si         | -2.914112               | 3.092014  | 0.063922  | C                              | 4.803260  | 2.753228  | 1.628352  |
| C          | -2.971043               | 4.233104  | -1.440634 | H                              | 4.820789  | 1.197296  | 0.152759  |
| H          | -2.989849               | 3.623597  | -2.350952 | H                              | 1.006605  | 2.010100  | 2.085141  |
| H          | -2.075122               | 4.860680  | -1.489166 | H                              | 2.095918  | 3.802091  | 3.414299  |
| H          | -3.866534               | 4.857344  | -1.423416 | H                              | 5.855337  | 2.988191  | 1.474040  |
| C          | -2.529855               | 3.772685  | 1.786895  | H                              | 4.519283  | 4.285130  | 3.124680  |
| H          | -3.434787               | 4.129401  | 2.281667  | C                              | 2.232667  | -1.300723 | 1.526510  |
| H          | -1.818009               | 4.603547  | 1.712770  | C                              | 2.659140  | -3.287180 | 3.475809  |
| H          | -2.068046               | 2.992509  | 2.400044  | C                              | 2.149018  | -2.658536 | 1.178059  |
| Rh         | -0.279219               | 0.458877  | -0.224999 | C                              | 2.523300  | -0.951961 | 2.850482  |
| C          | -0.957147               | 2.687503  | -0.285447 | C                              | 2.739579  | -1.936701 | 3.821115  |
| C          | 0.218958                | 2.694162  | -0.696930 | C                              | 2.365545  | -3.644550 | 2.159450  |
| P          | 1.971435                | 0.046762  | 0.267788  | H                              | 2.593178  | 0.091256  | 3.175695  |
| P          | -0.619857               | -1.771279 | -0.208966 | H                              | 2.965995  | -1.645817 | 4.846471  |
| C          | 1.476813                | 3.281418  | -1.092764 | H                              | 2.292671  | -4.698691 | 1.890914  |
| C          | 3.880193                | 4.535395  | -1.780886 | H                              | 2.821247  | -4.058012 | 4.229006  |
| C          | 2.278631                | 2.772939  | -2.119964 | C                              | 1.864532  | -3.155856 | -0.196156 |
| C          | 1.894670                | 4.447903  | -0.417852 | C                              | 1.464650  | -4.241054 | -2.753060 |
| C          | 3.095886                | 5.066516  | -0.763353 | C                              | 2.835717  | -3.991319 | -0.780056 |
| C          | 3.474180                | 3.390727  | -2.468289 | C                              | 0.687702  | -2.867408 | -0.904278 |
| H          | 1.936877                | 1.890673  | -2.651162 | C                              | 0.498492  | -3.405500 | -2.183335 |
| H          | 3.395164                | 5.957655  | -0.224537 | C                              | 2.637528  | -4.531402 | -2.051181 |
| H          | 4.082836                | 2.982893  | -3.267388 | H                              | 3.757701  | -4.206082 | -0.238751 |
| H          | 4.813002                | 5.023364  | -2.042478 | H                              | -0.399973 | -3.193826 | -2.773879 |
| C          | -2.070785               | -2.319210 | -1.186637 | H                              | 3.397418  | -5.174533 | -2.495687 |
| C          | -4.234590               | -3.055501 | -2.796941 | H                              | 1.303338  | -4.658890 | -3.746201 |
| C          | -2.768714               | -3.498147 | -0.913180 | O                              | 1.152030  | 4.999218  | 0.568638  |
| C          | -2.458295               | -1.499899 | -2.256306 | H                              | 0.367470  | 4.447362  | 0.706954  |
| C          | -3.537937               | -1.872055 | -3.063967 | -----                          |           |           |           |
| C          | -3.851071               | -3.864579 | -1.723133 | Compound BE_TS                 |           |           |           |
| H          | -2.508496               | -4.149712 | -0.076871 | -----                          |           |           |           |
| H          | -1.936208               | -0.549306 | -2.463182 | Atomic Coordinates (Angstroms) |           |           |           |
| H          | -3.846004               | -1.230218 | -3.889656 | Symbol                         | X         | Y         | Z         |
| H          | -4.400571               | -4.780328 | -1.508981 | -----                          |           |           |           |
| H          | -5.082030               | -3.341251 | -3.420802 | H                              | -4.599309 | -1.290847 | 0.424396  |
| C          | -0.939240               | -2.488350 | 1.437141  | C                              | -5.253950 | -0.421736 | 0.400769  |
| C          | -1.565328               | -3.452523 | 3.977685  | C                              | -6.923424 | 1.843617  | 0.321440  |
| C          | -1.346460               | -1.596953 | 2.435571  | C                              | -4.709732 | 0.849062  | 0.223505  |
| C          | -0.817737               | -3.855999 | 1.704943  | C                              | -6.632428 | -0.565632 | 0.541313  |
| C          | -1.136229               | -4.335854 | 2.979373  | C                              | -7.450923 | 0.567864  | 0.501733  |
| C          | -1.666582               | -2.084734 | 3.709124  | C                              | -5.539340 | 1.999109  | 0.177322  |
| H          | -1.415862               | -0.511911 | 2.236252  | -----                          |           |           |           |
| H          | -0.469804               | -4.561693 | 0.946810  | -----                          |           |           |           |
| H          | -1.050409               | -5.399086 | 3.196598  | -----                          |           |           |           |





|   |           |           |           |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -3.661792 | 5.109057  | -0.493383 |
| C | -3.609827 | 3.870826  | 1.589069  |
| H | -1.976894 | 2.485612  | 1.809028  |
| H | -4.115396 | 5.839777  | -1.150757 |
| H | -4.040197 | 3.643617  | 2.556443  |
| H | -5.108896 | 5.323046  | 1.065588  |
| C | 2.643264  | -1.643052 | 0.486026  |
| C | 5.277610  | -1.666800 | 1.415142  |
| C | 3.504538  | -2.673443 | 0.095552  |
| C | 3.102833  | -0.607307 | 1.312919  |
| C | 4.418071  | -0.624527 | 1.783517  |
| C | 4.822179  | -2.683342 | 0.570270  |
| H | 3.194387  | -3.476681 | -0.577095 |
| H | 2.443207  | 0.234346  | 1.591298  |
| H | 4.780742  | 0.184965  | 2.421884  |
| H | 5.497957  | -3.486934 | 0.272585  |
| H | 6.306701  | -1.679727 | 1.781209  |
| C | 0.802794  | -2.650039 | -1.468934 |
| C | 0.773482  | -4.129270 | -3.831893 |
| C | 0.661926  | -1.991952 | -2.697345 |
| C | 0.911573  | -4.044237 | -1.410547 |
| C | 0.899903  | -4.780928 | -2.599751 |
| C | 0.650435  | -2.736165 | -3.881786 |
| H | 0.556606  | -0.893475 | -2.746481 |
| H | 0.997965  | -4.578775 | -0.460085 |
| H | 0.990859  | -5.867756 | -2.567047 |
| H | 0.547896  | -2.232515 | -4.844079 |
| H | 0.769837  | -4.709895 | -4.757425 |
| C | -2.382085 | -0.582070 | 1.679625  |
| C | -3.059987 | -0.721036 | 4.381204  |
| C | -3.505674 | -1.319216 | 2.071999  |
| C | -1.581898 | 0.064207  | 2.630123  |
| C | -1.926248 | -0.003211 | 3.984258  |
| C | -3.844453 | -1.380240 | 3.427909  |
| H | -4.125025 | -1.859737 | 1.350026  |
| H | -0.678230 | 0.625571  | 2.328732  |
| H | -1.312768 | 0.503041  | 4.731019  |
| H | -4.723654 | -1.944204 | 3.743858  |
| H | -3.332101 | -0.769103 | 5.438309  |
| C | -3.207062 | 0.577461  | -0.845587 |
| C | -5.155174 | 2.009332  | -2.245587 |
| C | -4.486378 | 0.716104  | -0.301823 |
| C | -2.884969 | 1.184280  | -2.071676 |
| C | -3.862766 | 1.890152  | -2.774769 |
| C | -5.461430 | 1.430336  | -1.011890 |
| H | -4.762094 | 0.297894  | 0.668988  |
| H | -1.863374 | 1.129483  | -2.478432 |
| H | -3.620829 | 2.363913  | -3.727844 |
| H | -6.463044 | 1.539874  | -0.592399 |
| H | -5.918765 | 2.565303  | -2.794853 |
| C | -2.262026 | -2.078042 | -0.758776 |
| C | -2.925468 | -4.580338 | -1.856854 |
| C | -1.863378 | -3.259212 | -0.108537 |
| C | -2.975991 | -2.162214 | -1.961467 |
| C | -3.311665 | -3.406456 | -2.506442 |
| C | -2.201633 | -4.505052 | -0.664233 |
| H | -3.299450 | -1.272089 | -2.513455 |
| H | -3.875066 | -3.456534 | -3.440393 |
| H | -1.890971 | -5.425985 | -0.166280 |
| H | -3.185748 | -5.554260 | -2.278434 |
| C | -1.094921 | -3.281636 | 1.165826  |
| C | 0.264989  | -3.487594 | 3.610679  |

|   |           |           |           |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -1.633967 | -4.035746 | 2.221955  |
| C | 0.132921  | -2.619504 | 1.342186  |
| C | 0.803570  | -2.726102 | 2.567494  |
| C | -0.957594 | -4.139893 | 3.440096  |
| H | -2.593510 | -4.541498 | 2.095456  |
| H | 1.763302  | -2.230237 | 2.753514  |
| H | -1.384579 | -4.730784 | 4.254003  |
| H | 0.802213  | -3.568937 | 4.557713  |
| O | -2.008745 | 4.784808  | -2.131464 |
| H | -1.204712 | 4.283094  | -2.309762 |
| H | 1.748120  | 1.703626  | -2.498168 |

-----  
Compound G-E  
-----

| Atomic<br>Symbol | Coordinates (Angstroms) |           |           |
|------------------|-------------------------|-----------|-----------|
|                  | X                       | Y         | Z         |
| H                | -0.524878               | 4.025069  | 0.030023  |
| C                | -1.401058               | 3.877307  | 0.651335  |
| C                | -3.713857               | 3.575105  | 2.225528  |
| C                | -2.443183               | 3.055733  | 0.200302  |
| C                | -1.504124               | 4.524623  | 1.875821  |
| C                | -2.651246               | 4.360285  | 2.658749  |
| C                | -3.613551               | 2.943211  | 0.989954  |
| H                | -0.706471               | 5.174009  | 2.215348  |
| H                | -2.726154               | 4.870870  | 3.612357  |
| H                | -4.620648               | 3.470218  | 2.807661  |
| O                | -4.638854               | 2.204349  | 0.501179  |
| C                | -2.545060               | 2.310534  | -1.057137 |
| C                | -1.598748               | 2.090268  | -2.014804 |
| Si               | -4.354907               | 1.753492  | -1.122696 |
| C                | -4.628600               | -0.074443 | -1.315259 |
| H                | -4.076044               | -0.626813 | -0.544800 |
| H                | -4.275457               | -0.421510 | -2.293666 |
| H                | -5.686136               | -0.332327 | -1.225305 |
| C                | -5.379457               | 2.794652  | -2.281688 |
| H                | -6.444741               | 2.595813  | -2.135613 |
| H                | -5.129773               | 2.571311  | -3.323959 |
| H                | -5.196914               | 3.858115  | -2.105466 |
| Rh               | -0.116290               | 0.388565  | -0.752033 |
| C                | -0.210591               | 2.426089  | -1.929814 |
| C                | 1.006189                | 2.540333  | -1.855470 |
| P                | 1.560736                | -0.190107 | 0.618672  |
| P                | -0.926517               | -1.654997 | -0.303995 |
| C                | 2.415865                | 2.795385  | -1.886839 |
| C                | 5.168116                | 3.204085  | -1.962964 |
| C                | 2.996597                | 3.832406  | -1.142786 |
| C                | 3.234086                | 1.965573  | -2.677070 |
| C                | 4.611013                | 2.173876  | -2.710834 |
| C                | 4.368506                | 4.039979  | -1.181262 |
| H                | 2.357660                | 4.467914  | -0.538960 |
| H                | 5.222296                | 1.526812  | -3.327120 |
| H                | 4.811251                | 4.845162  | -0.608928 |
| H                | 6.239794                | 3.361639  | -1.997491 |
| C                | -1.994748               | -2.189417 | -1.664404 |
| C                | -3.498668               | -3.029761 | -3.858848 |
| C                | -2.937000               | -3.210621 | -1.503563 |
| C                | -1.813325               | -1.571016 | -2.910171 |
| C                | -2.564128               | -1.997913 | -4.009680 |

|   |           |           |           |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -3.686959 | -3.629259 | -2.609267 |
| H | -3.114497 | -3.696908 | -0.540959 |
| H | -1.090372 | -0.744683 | -3.034778 |
| H | -2.424276 | -1.528697 | -4.985190 |
| H | -4.424107 | -4.426559 | -2.493969 |
| H | -4.084269 | -3.364826 | -4.718861 |
| C | -1.957048 | -1.717390 | 1.172360  |
| C | -3.658648 | -1.688788 | 3.379308  |
| C | -2.408862 | -0.493773 | 1.683912  |
| C | -2.327334 | -2.927356 | 1.771404  |
| C | -3.183609 | -2.906615 | 2.876525  |
| C | -3.269160 | -0.482852 | 2.787241  |
| H | -2.096176 | 0.467898  | 1.232903  |
| H | -1.959283 | -3.890374 | 1.407618  |
| H | -3.485664 | -3.842620 | 3.348581  |
| H | -3.641431 | 0.467114  | 3.177282  |
| H | -4.335071 | -1.681206 | 4.237304  |
| C | 2.853988  | -1.240316 | -0.071800 |
| C | 4.916045  | -2.753453 | -1.186530 |
| C | 3.769887  | -1.888477 | 0.769613  |
| C | 2.954050  | -1.359959 | -1.461374 |
| C | 3.991724  | -2.116516 | -2.019241 |
| C | 4.802163  | -2.642235 | 0.205420  |
| H | 3.698498  | -1.828019 | 1.859609  |
| H | 2.235048  | -0.861369 | -2.132163 |
| H | 4.081649  | -2.198579 | -3.104187 |
| H | 5.524834  | -3.144420 | 0.850271  |
| H | 5.730024  | -3.338591 | -1.620901 |
| C | 2.413798  | 1.280019  | 1.234692  |
| C | 3.564237  | 3.537167  | 2.408305  |
| C | 3.789242  | 1.303903  | 1.480430  |
| C | 1.617730  | 2.400255  | 1.523869  |
| C | 2.191941  | 3.522392  | 2.124003  |
| C | 4.359275  | 2.437397  | 2.076292  |
| H | 4.449143  | 0.472845  | 1.216859  |
| H | 0.543364  | 2.408093  | 1.272080  |
| H | 1.575825  | 4.388715  | 2.367935  |
| H | 5.432009  | 2.459885  | 2.276772  |
| H | 4.013051  | 4.413266  | 2.882042  |
| C | 1.086572  | -1.035203 | 2.173583  |
| C | 0.432516  | -2.267268 | 4.616467  |
| C | 0.849481  | -2.421710 | 2.223821  |
| C | 0.983971  | -0.279455 | 3.347804  |
| C | 0.663965  | -0.892046 | 4.565425  |
| C | 0.523484  | -3.028236 | 3.447352  |
| H | 1.149636  | 0.803875  | 3.363845  |
| H | 0.594000  | -0.290005 | 5.473747  |
| H | 0.330796  | -4.102220 | 3.489416  |
| H | 0.179989  | -2.748966 | 5.564241  |
| C | 0.936762  | -3.306079 | 1.030527  |
| C | 1.207471  | -5.043354 | -1.155283 |
| C | 1.772412  | -4.431715 | 1.114890  |
| C | 0.221881  | -3.060610 | -0.154710 |
| C | 0.373980  | -3.923488 | -1.247923 |
| C | 1.904795  | -5.299723 | 0.027496  |
| H | 2.333354  | -4.627256 | 2.031134  |
| H | -0.146020 | -3.756102 | -2.198728 |
| H | 2.556017  | -6.174228 | 0.102890  |
| H | 1.313949  | -5.714407 | -2.010109 |
| O | 2.723681  | 0.955823  | -3.423854 |
| H | 1.760954  | 0.956231  | -3.356795 |
| H | -1.891609 | 1.607502  | -2.943709 |

-----  
Compound H-Z

| Atomic<br>Symbol | Coordinates (Angstroms) |           |           |
|------------------|-------------------------|-----------|-----------|
|                  | X                       | Y         | Z         |
| H                | -3.629638               | -0.957170 | -3.193196 |
| C                | -4.514262               | -0.804845 | -2.582415 |
| C                | -6.807478               | -0.442611 | -0.983792 |
| C                | -4.495232               | -1.169208 | -1.232930 |
| C                | -5.668533               | -0.259826 | -3.128891 |
| C                | -6.803253               | -0.084556 | -2.328472 |
| C                | -5.649275               | -0.988936 | -0.439534 |
| H                | -5.694883               | 0.020464  | -4.175127 |
| H                | -7.703427               | 0.333969  | -2.764467 |
| H                | -7.687007               | -0.321300 | -0.363958 |
| O                | -5.584876               | -1.362279 | 0.864112  |
| C                | -3.392683               | -1.770488 | -0.479798 |
| C                | -2.195545               | -2.130976 | -0.917905 |
| Si               | -4.065939               | -2.020894 | 1.272526  |
| C                | -3.197834               | -0.954534 | 2.532647  |
| H                | -3.212826               | 0.092507  | 2.209201  |
| H                | -2.154953               | -1.276493 | 2.627729  |
| H                | -3.674348               | -1.024410 | 3.513257  |
| C                | -4.207194               | -3.808383 | 1.769079  |
| H                | -4.777435               | -3.906993 | 2.696813  |
| H                | -3.212376               | -4.236342 | 1.934911  |
| H                | -4.707789               | -4.388141 | 0.989132  |
| Rh               | -0.213900               | -0.333359 | -0.630329 |
| C                | -1.030073               | -2.543192 | -1.223057 |
| C                | 0.189406                | -2.979978 | -1.559758 |
| P                | 1.981077                | -0.015549 | -0.378402 |
| P                | -0.369041               | 1.701364  | 0.297887  |
| C                | 1.128402                | -3.744199 | -0.728242 |
| C                | 3.015024                | -5.213776 | 0.735446  |
| C                | 2.351983                | -4.128455 | -1.299138 |
| C                | 0.869605                | -4.118955 | 0.607024  |
| C                | 1.810447                | -4.853456 | 1.326483  |
| C                | 3.293378                | -4.854707 | -0.582936 |
| H                | 2.557612                | -3.843216 | -2.327957 |
| H                | 1.575953                | -5.132965 | 2.345810  |
| H                | 4.228251                | -5.141319 | -1.047235 |
| H                | 3.736822                | -5.785619 | 1.306594  |
| C                | -2.044274               | 2.247586  | 0.692938  |
| C                | -4.629831               | 3.220694  | 1.070637  |
| C                | -2.259359               | 3.307527  | 1.585117  |
| C                | -3.108632               | 1.677384  | -0.012922 |
| C                | -4.405881               | 2.168392  | 0.178575  |
| C                | -3.558026               | 3.787242  | 1.773259  |
| H                | -1.444484               | 3.777168  | 2.141352  |
| H                | -2.943696               | 0.842969  | -0.716419 |
| H                | -5.242112               | 1.725392  | -0.369654 |
| H                | -3.739232               | 4.609821  | 2.467077  |
| H                | -5.642238               | 3.603444  | 1.220922  |
| C                | 0.113571                | 3.044321  | -0.815630 |
| C                | 0.616799                | 5.105427  | -2.622591 |
| C                | 0.115548                | 2.775176  | -2.190439 |
| C                | 0.354166                | 4.335768  | -0.336052 |
| C                | 0.609711                | 5.366195  | -1.248269 |

|   |           |           |           |    |           |           |           |
|---|-----------|-----------|-----------|----|-----------|-----------|-----------|
| C | 0.371025  | 3.810525  | -3.094775 | C  | 6.694882  | 0.630751  | -0.761906 |
| H | -0.089614 | 1.761306  | -2.574631 | C  | 4.446575  | 1.388138  | -0.201601 |
| H | 0.353627  | 4.567033  | 0.731831  | C  | 5.485746  | 2.138298  | -2.242018 |
| H | 0.795718  | 6.378450  | -0.886095 | C  | 6.623396  | 1.387130  | -1.927925 |
| H | 0.369485  | 3.613562  | -4.167725 | C  | 5.604099  | 0.637956  | 0.101039  |
| H | 0.809311  | 5.915284  | -3.330112 | H  | 5.455872  | 2.723825  | -3.153099 |
| C | 2.569933  | -0.654426 | 1.199482  | H  | 7.471568  | 1.395872  | -2.603234 |
| C | 3.422555  | -1.692582 | 3.644487  | H  | 7.577045  | 0.056802  | -0.507315 |
| C | 3.878377  | -0.405717 | 1.638483  | O  | 5.608990  | -0.077156 | 1.255721  |
| C | 1.682653  | -1.397840 | 1.985124  | C  | 3.414679  | 1.259882  | 0.832368  |
| C | 2.114099  | -1.921005 | 3.210472  | C  | 2.245136  | 1.879961  | 0.896168  |
| C | 4.301498  | -0.932706 | 2.860941  | Si | 4.187599  | 0.161463  | 2.165590  |
| H | 4.579475  | 0.199253  | 1.056715  | C  | 3.307867  | -1.457173 | 2.447488  |
| H | 0.640993  | -1.587959 | 1.656245  | H  | 3.228577  | -2.007669 | 1.502725  |
| H | 1.428290  | -2.514396 | 3.818245  | H  | 2.298105  | -1.263075 | 2.826236  |
| H | 5.320270  | -0.754121 | 3.207912  | H  | 3.839518  | -2.079895 | 3.170542  |
| H | 3.762439  | -2.106159 | 4.596793  | C  | 4.552917  | 1.096420  | 3.734385  |
| C | 2.884134  | -0.866529 | -1.693378 | H  | 5.169274  | 0.495970  | 4.408986  |
| C | 4.260378  | -1.975271 | -3.854349 | H  | 3.622080  | 1.350398  | 4.251731  |
| C | 4.156156  | -1.409434 | -1.494836 | H  | 5.085304  | 2.024838  | 3.510608  |
| C | 2.278820  | -0.906443 | -2.960629 | Rh | 0.157246  | 0.433421  | 0.109122  |
| C | 2.972084  | -1.455191 | -4.041215 | C  | 1.128850  | 2.478328  | 1.021589  |
| C | 4.844527  | -1.959046 | -2.585545 | C  | -0.032368 | 3.110484  | 1.230098  |
| H | 4.637966  | -1.434553 | -0.513635 | P  | -2.031299 | 0.097868  | 0.327539  |
| H | 1.255196  | -0.523561 | -3.112839 | P  | 0.184929  | -1.718027 | -0.498918 |
| H | 2.512846  | -1.483590 | -5.031242 | C  | -0.613570 | 4.211185  | 0.457975  |
| H | 5.841718  | -2.379156 | -2.438943 | C  | -1.785616 | 6.380638  | -0.868789 |
| H | 4.804328  | -2.399513 | -4.702345 | C  | -1.736187 | 4.865285  | 0.990150  |
| C | 2.745905  | 1.647419  | -0.442934 | C  | -0.089351 | 4.668597  | -0.769874 |
| C | 4.127216  | 4.093733  | -0.541799 | C  | -0.682854 | 5.745840  | -1.426220 |
| C | 2.695096  | 2.531076  | 0.652533  | C  | -2.321374 | 5.944178  | 0.342784  |
| C | 3.460671  | 2.014381  | -1.589478 | H  | -2.142828 | 4.516620  | 1.935920  |
| C | 4.153573  | 3.230044  | -1.637631 | H  | -0.249781 | 6.081122  | -2.360548 |
| C | 3.394578  | 3.746596  | 0.597506  | H  | -3.177224 | 6.442703  | 0.780172  |
| H | 3.507349  | 1.376251  | -2.479754 | H  | -2.225277 | 7.227627  | -1.382368 |
| H | 4.713205  | 3.500578  | -2.535476 | C  | 1.828862  | -2.391331 | -0.818292 |
| H | 3.361187  | 4.435188  | 1.444466  | C  | 4.327371  | -3.371156 | -1.571926 |
| H | 4.671758  | 5.040876  | -0.573518 | C  | 2.039363  | -3.776226 | -0.869471 |
| C | 1.911672  | 2.247196  | 1.884727  | C  | 2.852937  | -1.496426 | -1.147451 |
| C | 0.538904  | 1.702266  | 4.272329  | C  | 4.107094  | -1.991653 | -1.524631 |
| C | 2.565385  | 2.357038  | 3.123173  | C  | 3.295474  | -4.260518 | -1.243636 |
| C | 0.556014  | 1.878965  | 1.850038  | H  | 1.252651  | -4.495109 | -0.628565 |
| C | -0.118027 | 1.584154  | 3.043564  | H  | 2.691128  | -0.404596 | -1.108785 |
| C | 1.880452  | 2.092348  | 4.312181  | H  | 4.913103  | -1.297202 | -1.777529 |
| H | 3.620181  | 2.637413  | 3.160311  | H  | 3.473795  | -5.336313 | -1.285064 |
| H | -1.164492 | 1.252514  | 3.050211  | H  | 5.306244  | -3.758027 | -1.865621 |
| H | 2.396657  | 2.183863  | 5.271396  | C  | -0.559693 | -2.035478 | -2.118198 |
| H | 0.004778  | 1.483222  | 5.199383  | C  | -1.459418 | -2.462401 | -4.720864 |
| O | -0.275140 | -3.786222 | 1.259146  | C  | -0.636442 | -0.957658 | -3.010379 |
| H | -0.896880 | -3.373327 | 0.644857  | C  | -0.920992 | -3.325708 | -2.517450 |
| H | 0.490139  | -2.850852 | -2.597177 | C  | -1.375994 | -3.533314 | -3.824991 |

-----  
Compound H-E

| Atomic<br>Symbol | Coordinates (Angstroms) |          |           |
|------------------|-------------------------|----------|-----------|
|                  | X                       | Y        | Z         |
| H                | 3.515421                | 2.726605 | -1.617978 |
| C                | 4.397563                | 2.140492 | -1.379208 |

|    |           |           |           |
|----|-----------|-----------|-----------|
| C  | 6.694882  | 0.630751  | -0.761906 |
| C  | 4.446575  | 1.388138  | -0.201601 |
| C  | 5.485746  | 2.138298  | -2.242018 |
| C  | 6.623396  | 1.387130  | -1.927925 |
| C  | 5.604099  | 0.637956  | 0.101039  |
| H  | 5.455872  | 2.723825  | -3.153099 |
| H  | 7.471568  | 1.395872  | -2.603234 |
| H  | 7.577045  | 0.056802  | -0.507315 |
| O  | 5.608990  | -0.077156 | 1.255721  |
| C  | 3.414679  | 1.259882  | 0.832368  |
| C  | 2.245136  | 1.879961  | 0.896168  |
| Si | 4.187599  | 0.161463  | 2.165590  |
| C  | 3.307867  | -1.457173 | 2.447488  |
| H  | 3.228577  | -2.007669 | 1.502725  |
| H  | 2.298105  | -1.263075 | 2.826236  |
| H  | 3.839518  | -2.079895 | 3.170542  |
| C  | 4.552917  | 1.096420  | 3.734385  |
| H  | 5.169274  | 0.495970  | 4.408986  |
| H  | 3.622080  | 1.350398  | 4.251731  |
| H  | 5.085304  | 2.024838  | 3.510608  |
| Rh | 0.157246  | 0.433421  | 0.109122  |
| C  | 1.128850  | 2.478328  | 1.021589  |
| C  | -0.032368 | 3.110484  | 1.230098  |
| P  | -2.031299 | 0.097868  | 0.327539  |
| P  | 0.184929  | -1.718027 | -0.498918 |
| C  | -0.613570 | 4.211185  | 0.457975  |
| C  | -1.785616 | 6.380638  | -0.868789 |
| C  | -1.736187 | 4.865285  | 0.990150  |
| C  | -0.089351 | 4.668597  | -0.769874 |
| C  | -0.682854 | 5.745840  | -1.426220 |
| C  | -2.321374 | 5.944178  | 0.342784  |
| H  | -2.142828 | 4.516620  | 1.935920  |
| H  | -0.249781 | 6.081122  | -2.360548 |
| H  | -3.177224 | 6.442703  | 0.780172  |
| H  | -2.225277 | 7.227627  | -1.382368 |
| C  | 1.828862  | -2.391331 | -0.818292 |
| C  | 4.327371  | -3.371156 | -1.571926 |
| C  | 2.039363  | -3.776226 | -0.869471 |
| C  | 2.852937  | -1.496426 | -1.147451 |
| C  | 4.107094  | -1.991653 | -1.524631 |
| C  | 3.295474  | -4.260518 | -1.243636 |
| H  | 1.252651  | -4.495109 | -0.628565 |
| H  | 2.691128  | -0.404596 | -1.108785 |
| H  | 4.913103  | -1.297202 | -1.777529 |
| H  | 3.473795  | -5.336313 | -1.285064 |
| H  | 5.306244  | -3.758027 | -1.865621 |
| C  | -0.559693 | -2.035478 | -2.118198 |
| C  | -1.459418 | -2.462401 | -4.720864 |
| C  | -0.636442 | -0.957658 | -3.010379 |
| C  | -0.920992 | -3.325708 | -2.517450 |
| C  | -1.375994 | -3.533314 | -3.824991 |
| C  | -1.090881 | -1.174119 | -4.314573 |
| H  | -0.335684 | 0.059608  | -2.706510 |
| H  | -0.864599 | -4.179670 | -1.838276 |
| H  | -1.658518 | -4.536140 | -4.148769 |
| H  | -1.148978 | -0.343150 | -5.019242 |
| H  | -1.807726 | -2.631886 | -5.742347 |
| C  | -2.435464 | -0.262106 | 2.048533  |
| C  | -2.991359 | -0.727236 | 4.741046  |
| C  | -3.703042 | -0.726384 | 2.421157  |
| C  | -1.437267 | -0.053289 | 3.009048  |
| C  | -1.720576 | -0.282794 | 4.359772  |

|   |           |           |           |    |           |           |           |
|---|-----------|-----------|-----------|----|-----------|-----------|-----------|
| C | -3.977648 | -0.953016 | 3.773461  | Si | 3.905567  | -0.038933 | 1.624372  |
| H | -4.487001 | -0.926445 | 1.684823  | C  | 2.432803  | -0.943037 | 2.339270  |
| H | -0.421822 | 0.283070  | 2.717616  | H  | 2.083208  | -1.715866 | 1.647855  |
| H | -0.952059 | -0.114969 | 5.116129  | H  | 1.633419  | -0.213684 | 2.553740  |
| H | -4.964678 | -1.306412 | 4.076696  | H  | 2.666520  | -1.430832 | 3.291014  |
| H | -3.214056 | -0.901139 | 5.796749  | C  | 4.561489  | 1.239307  | 2.813448  |
| C | -2.945010 | 1.580222  | -0.143522 | H  | 4.764963  | 0.808797  | 3.798708  |
| C | -4.428437 | 3.706415  | -1.173503 | H  | 3.817189  | 2.035367  | 2.929805  |
| C | -4.164502 | 1.921741  | 0.451150  | H  | 5.481018  | 1.687052  | 2.427041  |
| C | -2.435549 | 2.330249  | -1.215158 | Rh | 0.161961  | 0.187715  | 0.800312  |
| C | -3.190276 | 3.382586  | -1.741213 | C  | 2.220561  | 2.422984  | 0.220681  |
| C | -4.905037 | 2.988075  | -0.071771 | C  | 1.064881  | 2.040670  | 0.850353  |
| H | -4.563675 | 1.387796  | 1.316794  | P  | -1.337967 | 1.021779  | -0.583600 |
| H | -1.437260 | 2.117634  | -1.635546 | P  | -0.821040 | -1.911682 | 0.559819  |
| H | -2.803098 | 3.966966  | -2.578832 | C  | 0.580378  | 3.291625  | 1.429751  |
| H | -5.858580 | 3.260842  | 0.383961  | C  | 0.225960  | 5.956957  | 2.200501  |
| H | -5.017237 | 4.530113  | -1.584184 | C  | -0.539264 | 3.646912  | 2.192960  |
| C | -2.964143 | -1.186332 | -0.589142 | C  | 1.485711  | 4.302739  | 1.070832  |
| C | -4.604318 | -3.055965 | -1.903398 | C  | 1.346044  | 5.634930  | 1.439669  |
| C | -2.892542 | -2.550061 | -0.248815 | C  | -0.706995 | 4.974617  | 2.572331  |
| C | -3.828385 | -0.780405 | -1.613845 | H  | -1.262528 | 2.891150  | 2.484689  |
| C | -4.649315 | -1.709059 | -2.264848 | H  | 2.073062  | 6.381521  | 1.141433  |
| C | -3.722329 | -3.474859 | -0.902759 | H  | -1.571015 | 5.259777  | 3.163798  |
| H | -3.897765 | 0.263063  | -1.944435 | H  | 0.070818  | 6.985362  | 2.510227  |
| H | -5.323153 | -1.375859 | -3.057002 | C  | -0.542385 | -3.215828 | 1.837956  |
| H | -3.674212 | -4.533775 | -0.639718 | C  | -0.195749 | -5.064285 | 3.906840  |
| H | -5.249181 | -3.783091 | -2.403341 | C  | -0.610383 | -4.583417 | 1.563631  |
| C | -1.947288 | -3.090381 | 0.763808  | C  | -0.282444 | -2.767544 | 3.139736  |
| C | -0.248304 | -4.228922 | 2.685905  | C  | -0.115408 | -3.693786 | 4.175343  |
| C | -2.466624 | -3.917327 | 1.773618  | C  | -0.438466 | -5.506759 | 2.603223  |
| C | -0.566529 | -2.831024 | 0.723684  | H  | -0.786767 | -4.967759 | 0.557338  |
| C | 0.274618  | -3.392867 | 1.694210  | H  | -0.195303 | -1.694356 | 3.362542  |
| C | -1.620838 | -4.487862 | 2.728568  | H  | 0.085920  | -3.346943 | 5.187924  |
| H | -3.540248 | -4.111828 | 1.820474  | H  | -0.488617 | -6.573699 | 2.391432  |
| H | 1.354846  | -3.195308 | 1.708735  | H  | -0.062179 | -5.786193 | 4.712070  |
| H | -2.033832 | -5.133260 | 3.508177  | C  | -0.263087 | -2.749552 | -0.975765 |
| H | 0.416040  | -4.672964 | 3.430336  | C  | 0.798420  | -3.945927 | -3.261291 |
| O | 0.974030  | 4.091189  | -1.378864 | C  | 0.950934  | -2.289705 | -1.499340 |
| H | 1.402737  | 3.462465  | -0.783448 | C  | -0.963514 | -3.785413 | -1.600681 |
| H | -0.563317 | 2.860724  | 2.147638  | C  | -0.426975 | -4.384706 | -2.745451 |

Compound J

| Atomic Symbol | Coordinates (Angstroms) |           |           |
|---------------|-------------------------|-----------|-----------|
|               | X                       | Y         | Z         |
| H             | 4.473704                | 0.418278  | -2.916447 |
| C             | 4.996500                | -0.281404 | -2.270640 |
| C             | 6.326724                | -2.112202 | -0.610366 |
| C             | 4.730524                | -0.287341 | -0.900575 |
| C             | 5.920485                | -1.172800 | -2.811285 |
| C             | 6.581093                | -2.080635 | -1.980294 |
| C             | 5.403009                | -1.217594 | -0.079389 |
| H             | 6.125449                | -1.162652 | -3.876671 |
| H             | 7.300233                | -2.775096 | -2.403810 |
| H             | 6.829729                | -2.814166 | 0.045907  |
| O             | 5.109634                | -1.206008 | 1.250244  |
| C             | 3.797104                | 0.565684  | -0.143018 |
| C             | 3.194330                | 1.685847  | -0.580162 |
| C             | 2.975543                | 1.272019  | 0.188646  |
| C             | -5.425611               | 1.717263  | 1.442479  |
| C             | -4.107525               | 1.551637  | -0.587638 |
| C             | -3.064536               | 1.192243  | 1.580625  |
| C             | -4.296114               | 1.420429  | 2.209320  |
| C             | -5.332434               | 1.779698  | 0.046133  |
| H             | -4.060605               | 1.592023  | -1.679234 |
| H             | -2.176528               | 0.947692  | 2.193350  |
| H             | -4.370166               | 1.364189  | 3.294600  |
| H             | -6.217221               | 2.004383  | -0.547152 |
| H             | -6.383303               | 1.898232  | 1.930769  |
| C             | -1.031389               | 2.651184  | -1.376077 |
| C             | -0.491885               | 5.079417  | -2.670769 |
| C             | -1.940818               | 3.707334  | -1.287515 |
| C             | 0.176861                | 2.831370  | -2.066844 |
| C             | 0.439641                | 4.035762  | -2.723958 |

|   |           |           |           |   |           |           |           |
|---|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -1.674154 | 4.915967  | -1.946951 | P | 2.093608  | -0.231635 | 0.000611  |
| H | -2.859006 | 3.646822  | -0.698294 | P | -0.378114 | 1.725767  | -0.220273 |
| H | 0.942667  | 2.045095  | -2.084423 | C | 0.758759  | -3.692752 | -0.917276 |
| H | 1.379405  | 4.170485  | -3.257768 | C | 1.712211  | -5.754778 | 0.689502  |
| H | -2.388945 | 5.734760  | -1.878020 | C | 1.938275  | -4.344873 | -1.280472 |
| H | -0.285584 | 6.021030  | -3.178924 | C | 0.083673  | -4.099964 | 0.238693  |
| C | -1.808092 | -0.004163 | -2.053983 | C | 0.529674  | -5.120124 | 1.065027  |
| C | -2.492468 | -1.483780 | -4.354358 | C | 2.406210  | -5.374843 | -0.467596 |
| C | -2.693354 | -1.090990 | -1.954391 | H | 2.486398  | -4.048675 | -2.170227 |
| C | -1.262303 | 0.315007  | -3.303984 | H | -0.018888 | -5.404229 | 1.954977  |
| C | -1.606026 | -0.409121 | -4.449804 | H | 3.324954  | -5.888102 | -0.730347 |
| C | -3.029268 | -1.820874 | -3.112823 | H | 2.101545  | -6.558308 | 1.305490  |
| H | -0.549953 | 1.133367  | -3.440197 | C | -1.921048 | 2.691286  | -0.492729 |
| H | -1.173798 | -0.138259 | -5.412370 | C | -4.165197 | 4.198509  | -1.190681 |
| H | -3.707932 | -2.671237 | -3.034225 | C | -2.146075 | 3.924591  | 0.127071  |
| H | -2.758128 | -2.058878 | -5.241409 | C | -2.810343 | 2.207083  | -1.457761 |
| C | -3.356782 | -1.552115 | -0.702809 | C | -3.933181 | 2.967286  | -1.809636 |
| C | -4.794725 | -2.501602 | 1.511662  | C | -3.275127 | 4.673877  | -0.220625 |
| C | -4.765641 | -1.582875 | -0.720013 | H | -1.465438 | 4.327270  | 0.879794  |
| C | -2.671564 | -1.996710 | 0.437218  | H | -2.656848 | 1.227541  | -1.932612 |
| C | -3.396772 | -2.465392 | 1.539670  | H | -4.629331 | 2.590475  | -2.558031 |
| C | -5.481519 | -2.053741 | 0.380360  | H | -3.459519 | 5.631765  | 0.261867  |
| H | -5.302294 | -1.223951 | -1.598408 | H | -5.040948 | 4.787556  | -1.460786 |
| H | -2.900459 | -2.816094 | 2.450795  | C | 0.610063  | 2.726414  | -1.410350 |
| H | -6.570659 | -2.070290 | 0.357423  | C | 1.915263  | 4.213778  | -3.376397 |
| H | -5.345380 | -2.873995 | 2.374425  | C | 0.951344  | 2.121881  | -2.624184 |
| O | 2.490427  | 3.788785  | 0.325246  | C | 0.908692  | 4.071197  | -1.173196 |
| H | 3.431381  | 2.100806  | -1.561397 | C | 1.566807  | 4.812988  | -2.160860 |

Compound K

| Atomic Symbol | Coordinates (Angstroms) |           |           |
|---------------|-------------------------|-----------|-----------|
|               | X                       | Y         | Z         |
| H             | -2.878848               | 1.049845  | 1.202089  |
| C             | -3.920098               | 0.839322  | 0.961595  |
| C             | -6.607055               | 0.215656  | 0.465016  |
| C             | -4.230343               | -0.319888 | 0.250485  |
| C             | -4.929144               | 1.703025  | 1.386904  |
| C             | -6.264104               | 1.398360  | 1.120621  |
| C             | -5.592871               | -0.642893 | 0.057985  |
| H             | -4.673605               | 2.610155  | 1.925525  |
| H             | -7.049020               | 2.072879  | 1.448036  |
| H             | -7.641159               | -0.057251 | 0.287320  |
| O             | -5.873201               | -1.847006 | -0.519454 |
| C             | -3.321414               | -1.377947 | -0.227971 |
| C             | -2.002807               | -1.327184 | -0.498191 |
| Si            | -4.461575               | -2.821890 | -0.569141 |
| C             | -4.560307               | -4.123061 | 0.772219  |
| H             | -4.721198               | -3.651631 | 1.746186  |
| H             | -3.617393               | -4.678642 | 0.816263  |
| H             | -5.375594               | -4.829261 | 0.585616  |
| C             | -4.273352               | -3.595884 | -2.259440 |
| H             | -5.050986               | -4.342566 | -2.447424 |
| H             | -3.299995               | -4.095838 | -2.326422 |
| H             | -4.318883               | -2.832942 | -3.040855 |
| Rh            | -0.127268               | -0.481249 | -0.544334 |
| C             | -1.135428               | -2.461876 | -0.623473 |
| C             | -0.025874               | -2.595476 | -1.462877 |

|   |          |           |           |
|---|----------|-----------|-----------|
| C | 1.608263 | 2.869746  | -3.609308 |
| H | 0.706535 | 1.064658  | -2.820896 |
| H | 0.648273 | 4.560539  | -0.232799 |
| H | 1.805229 | 5.859853  | -1.983240 |
| H | 1.874785 | 2.405560  | -4.556977 |
| H | 2.424257 | 4.796491  | -4.143213 |
| C | 2.306868 | -0.650251 | 1.779632  |
| C | 2.495276 | -1.348260 | 4.475744  |
| C | 3.451968 | -0.303966 | 2.506291  |
| C | 1.247723 | -1.322590 | 2.397528  |
| C | 1.347718 | -1.677088 | 3.750325  |
| C | 3.544794 | -0.658745 | 3.855634  |
| H | 4.276881 | 0.247134  | 2.048965  |
| H | 0.322272 | -1.573948 | 1.839176  |
| H | 0.526370 | -2.204759 | 4.232778  |
| H | 4.433181 | -0.396559 | 4.426256  |
| H | 2.573310 | -1.624218 | 5.526568  |
| C | 3.363660 | -1.290112 | -0.834207 |
| C | 5.275359 | -2.751329 | -2.262493 |
| C | 4.377054 | -1.961401 | -0.149328 |
| C | 3.277205 | -1.380889 | -2.231331 |
| C | 4.240491 | -2.100892 | -2.944957 |
| C | 5.335822 | -2.689711 | -0.868663 |
| H | 4.447562 | -1.953571 | 0.941011  |
| H | 2.458378 | -0.902629 | -2.780712 |
| H | 4.182968 | -2.159862 | -4.030571 |
| H | 6.128706 | -3.210414 | -0.333834 |
| H | 6.027567 | -3.309738 | -2.818371 |
| C | 3.004825 | 1.404615  | -0.026789 |
| C | 4.466105 | 3.812107  | -0.084234 |
| C | 2.640967 | 2.467493  | 0.816981  |
| C | 4.085559 | 1.566062  | -0.901639 |
| C | 4.816475 | 2.758502  | -0.930938 |
| C | 3.383685 | 3.665476  | 0.782271  |

|   |           |           |           |   |           |           |           |
|---|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| H | 4.400264  | 0.775928  | -1.590181 | C | 0.060360  | -3.318198 | 0.814427  |
| H | 5.655207  | 2.863217  | -1.617414 | C | 1.253905  | -5.771016 | 1.434498  |
| H | 3.102086  | 4.492807  | 1.434058  | C | -0.540253 | -4.168288 | 1.751810  |
| H | 5.030451  | 4.743578  | -0.102787 | C | 1.245546  | -3.696440 | 0.181941  |
| C | 1.516611  | 2.445723  | 1.793473  | C | 1.846077  | -4.924237 | 0.496400  |
| C | -0.478631 | 2.548040  | 3.776049  | C | 0.059109  | -5.392575 | 2.060342  |
| C | 1.848725  | 2.705165  | 3.140218  | H | -1.472753 | -3.904800 | 2.256225  |
| C | 0.173068  | 2.237814  | 1.455223  | H | 1.729090  | -3.047334 | -0.559724 |
| C | -0.815222 | 2.268270  | 2.450680  | H | 2.779966  | -5.205461 | 0.008751  |
| C | 0.860932  | 2.761127  | 4.121568  | H | -0.403915 | -6.054802 | 2.789249  |
| H | 2.893893  | 2.845810  | 3.417561  | H | 1.718548  | -6.724720 | 1.681132  |
| H | -1.868453 | 2.055533  | 2.214473  | C | -2.070419 | -2.460374 | -0.717962 |
| H | 1.131880  | 2.959998  | 5.158370  | C | -3.989743 | -3.626132 | -2.378793 |
| H | -1.252965 | 2.581105  | 4.541179  | C | -2.099303 | -2.140064 | -2.077920 |
| O | -1.048127 | -3.365953 | 0.429809  | C | -3.001073 | -3.354602 | -0.180162 |
| H | 0.028399  | -2.223845 | -2.475556 | C | -3.961448 | -3.937060 | -1.014612 |

|   |           |           |           |   |           |           |           |
|---|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -3.061520 | -2.726651 | -2.910388 | C | -3.061520 | -2.726651 | -2.910388 |
| H | -1.377596 | -1.430549 | -2.509220 | H | -1.377596 | -1.430549 | -2.509220 |
| H | -3.004112 | -3.610949 | 0.881346  | H | -3.004112 | -3.610949 | 0.881346  |
| H | -4.685443 | -4.636798 | -0.602004 | H | -4.685443 | -4.636798 | -0.602004 |
| H | -3.082666 | -2.482849 | -3.970938 | H | -3.082666 | -2.482849 | -3.970938 |
| H | -4.735044 | -4.086369 | -3.026030 | H | -4.735044 | -4.086369 | -3.026030 |

Compound L

| Atomic Symbol | Coordinates (Angstroms) |           |           | Atomic Symbol | Coordinates (Angstroms) |           |           |
|---------------|-------------------------|-----------|-----------|---------------|-------------------------|-----------|-----------|
|               | X                       | Y         | Z         |               | X                       | Y         | Z         |
| H             | 3.559112                | -0.979273 | 1.956430  | C             | -1.590531               | 2.177851  | 1.271602  |
| C             | 3.973504                | -1.611806 | 1.179184  | C             | -1.653548               | 3.462973  | 3.750839  |
| C             | 5.040966                | -3.250787 | -0.834772 | C             | -2.745205               | 2.858734  | 1.671423  |
| C             | 3.636374                | -1.373830 | -0.152735 | C             | -0.475781               | 2.119034  | 2.113855  |
| C             | 4.838270                | -2.658186 | 1.507337  | C             | -0.507317               | 2.769614  | 3.354932  |
| C             | 5.368717                | -3.467976 | 0.504845  | C             | -2.773452               | 3.504481  | 2.911110  |
| C             | 4.180612                | -2.207363 | -1.151184 | H             | -3.634206               | 2.900646  | 1.034943  |
| H             | 5.096957                | -2.837824 | 2.545931  | H             | 0.433198                | 1.561171  | 1.820054  |
| H             | 6.044492                | -4.277206 | 0.763318  | H             | 0.363894                | 2.732028  | 4.007508  |
| H             | 5.446899                | -3.868697 | -1.627954 | H             | -3.667045               | 4.040316  | 3.224525  |
| O             | 3.806513                | -1.956652 | -2.435815 | H             | -1.678054               | 3.970788  | 4.714371  |
| C             | 2.732384                | -0.336464 | -0.704314 | C             | -1.696571               | 2.669162  | -1.561193 |
| C             | 2.568533                | 0.921703  | -0.163834 | C             | -1.942306               | 4.650788  | -3.516888 |
| Si            | 2.702545                | -0.645768 | -2.556590 | C             | -2.675747               | 3.658601  | -1.428012 |
| C             | 3.456171                | 0.770729  | -3.519437 | C             | -0.841503               | 2.666251  | -2.668452 |
| H             | 4.443739                | 1.015163  | -3.115845 | C             | -0.967373               | 3.658467  | -3.649308 |
| H             | 2.824853                | 1.660281  | -3.421919 | C             | -2.794685               | 4.650989  | -2.406507 |
| H             | 3.561270                | 0.528993  | -4.581401 | H             | -3.362083               | 3.679458  | -0.576118 |
| C             | 1.231837                | -1.343779 | -3.488008 | H             | -0.054199               | 1.895869  | -2.772745 |
| H             | 1.585201                | -1.711563 | -4.459194 | H             | -0.301255               | 3.656933  | -4.511051 |
| H             | 0.464966                | -0.585346 | -3.664116 | H             | -3.551608               | 5.426574  | -2.303161 |
| H             | 0.784407                | -2.185056 | -2.951266 | H             | -2.038893               | 5.425849  | -4.276883 |
| Rh            | 0.398592                | 0.113969  | -0.544974 | C             | -3.147400               | 0.519655  | -0.413401 |
| C             | 1.519280                | 1.781452  | -0.657077 | C             | -5.722801               | -0.588721 | -0.558569 |
| C             | 1.600547                | 3.107612  | -0.420899 | C             | -3.625273               | -0.278908 | 0.638472  |
| P             | -1.469583               | 1.307867  | -0.341866 | C             | -3.943872               | 0.723783  | -1.545755 |
| P             | -0.716346               | -1.721115 | 0.301761  | C             | -5.231306               | 0.181122  | -1.616054 |
| C             | 2.729394                | 3.603461  | 0.360755  | C             | -4.922236               | -0.820774 | 0.560399  |
| C             | 4.732205                | 4.402888  | 2.163002  | H             | -3.589177               | 1.301796  | -2.405601 |
| C             | 3.018203                | 4.959117  | 0.561200  | H             | -5.844744               | 0.352150  | -2.499280 |
| C             | 3.482060                | 2.660841  | 1.086128  | H             | -5.297176               | -1.441121 | 1.374385  |
| C             | 4.464999                | 3.048736  | 1.989225  | H             | -6.724266               | -1.015286 | -0.610798 |
| C             | 4.012391                | 5.360658  | 1.445747  | C             | -2.840767               | -0.583252 | 1.866582  |
| H             | 2.437230                | 5.699305  | 0.017632  | C             | -1.485590               | -1.040276 | 4.282650  |
| H             | 5.016526                | 2.285607  | 2.526801  | C             | -3.415018               | -0.201273 | 3.095155  |
| H             | 4.222138                | 6.415962  | 1.583560  | C             | -1.590489               | -1.218937 | 1.860008  |
| H             | 5.508357                | 4.709926  | 2.855933  | C             | -0.907429               | -1.419021 | 3.067452  |
|               |                         |           |           | C             | -2.745189               | -0.433520 | 4.296171  |
|               |                         |           |           | H             | -4.383825               | 0.298124  | 3.104645  |
|               |                         |           |           | H             | 0.092589                | -1.867104 | 3.091373  |

|   |           |           |           |
|---|-----------|-----------|-----------|
| H | -3.197379 | -0.132309 | 5.240569  |
| H | -0.949487 | -1.208648 | 5.215551  |
| O | 3.271997  | 1.309244  | 0.946191  |
| H | 0.792309  | 3.798113  | -0.661853 |

|   |           |           |           |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | -2.195013 | 4.148987  | -3.125040 |
| C | -1.478803 | 1.963992  | -2.361496 |
| C | -2.137254 | 3.659558  | -0.749248 |
| C | -2.393495 | 4.549187  | -1.798912 |
| C | -1.738124 | 2.858125  | -3.407759 |
| H | -1.124537 | 0.945122  | -2.594586 |
| H | -2.299645 | 3.994187  | 0.277000  |
| H | -2.752448 | 5.553455  | -1.582554 |
| H | -1.588015 | 2.546097  | -4.439552 |
| H | -2.399690 | 4.843931  | -3.938552 |
| C | 2.407892  | 0.772944  | 1.222012  |
| C | 3.650671  | 0.778623  | 3.719463  |
| C | 3.383021  | 1.737725  | 1.507545  |
| C | 2.035164  | -0.170498 | 2.182200  |
| C | 2.666482  | -0.168898 | 3.435120  |
| C | 4.007031  | 1.734125  | 2.757255  |
| H | 3.662360  | 2.503889  | 0.780871  |
| H | 1.254647  | -0.934717 | 1.966264  |
| H | 2.385315  | -0.914515 | 4.177955  |
| H | 4.769567  | 2.475051  | 2.986651  |
| H | 4.143203  | 0.779431  | 4.691027  |
| C | 2.865853  | 0.275520  | -1.596126 |
| C | 4.729644  | -0.288097 | -3.602822 |
| C | 4.229067  | 0.372598  | -1.320086 |
| C | 2.427936  | -0.142154 | -2.862594 |
| C | 3.359879  | -0.411607 | -3.868351 |
| C | 5.161284  | 0.091354  | -2.330548 |
| H | 4.606624  | 0.646625  | -0.332125 |
| H | 1.355945  | -0.280463 | -3.069652 |
| H | 3.022446  | -0.721439 | -4.856151 |
| H | 6.226228  | 0.167912  | -2.115773 |
| H | 5.456386  | -0.494523 | -4.387848 |
| C | 1.392330  | 2.526389  | -0.748370 |
| C | 1.272476  | 5.280379  | -1.313010 |
| C | 0.847288  | 3.415845  | 0.193758  |
| C | 1.854801  | 3.023565  | -1.971233 |
| C | 1.801565  | 4.393625  | -2.252913 |
| C | 0.795993  | 4.792040  | -0.095788 |
| H | 2.270197  | 2.371144  | -2.745372 |
| H | 2.168797  | 4.764199  | -3.208797 |
| H | 0.367816  | 5.481458  | 0.631695  |
| H | 1.225919  | 6.347169  | -1.529697 |
| C | 0.326433  | 2.986862  | 1.519069  |
| C | -0.478574 | 2.225838  | 4.098840  |
| C | 0.876260  | 3.612165  | 2.656279  |
| C | -0.655214 | 2.000661  | 1.684619  |
| C | -1.028220 | 1.601629  | 2.976187  |
| C | 0.471641  | 3.239536  | 3.937289  |
| H | 1.642894  | 4.377194  | 2.532990  |
| H | -1.750312 | 0.791779  | 3.139193  |
| H | 0.905239  | 3.726583  | 4.810460  |
| H | -0.781045 | 1.913778  | 5.097575  |
| O | 1.948988  | -2.911883 | 1.489550  |
| H | 2.377218  | -2.882652 | -2.448983 |

Compound M

| Atomic Symbol | Coordinates (Angstroms) |           |           |
|---------------|-------------------------|-----------|-----------|
|               | X                       | Y         | Z         |
| H             | -2.248809               | -2.124577 | -3.120723 |
| C             | -3.083937               | -2.486323 | -2.528566 |
| C             | -5.229902               | -3.415920 | -0.977593 |
| C             | -2.892600               | -2.756696 | -1.177523 |
| C             | -4.339146               | -2.675276 | -3.109083 |
| C             | -5.403099               | -3.135480 | -2.333696 |
| C             | -3.974514               | -3.232004 | -0.408582 |
| H             | -4.485529               | -2.464483 | -4.163367 |
| H             | -6.378329               | -3.282500 | -2.786881 |
| H             | -6.044525               | -3.785734 | -0.364910 |
| O             | -3.742013               | -3.494042 | 0.907855  |
| C             | -1.642438               | -2.622852 | -0.379955 |
| C             | -0.384083               | -2.774612 | -0.870967 |
| Si            | -2.107325               | -3.188967 | 1.343273  |
| C             | -2.086223               | -1.901086 | 2.699308  |
| H             | -2.682771               | -1.031141 | 2.401401  |
| H             | -1.056176               | -1.581445 | 2.882828  |
| H             | -2.502251               | -2.305618 | 3.627423  |
| C             | -1.229144               | -4.744421 | 1.881886  |
| H             | -1.582943               | -5.102465 | 2.853054  |
| H             | -0.157859               | -4.521287 | 1.957164  |
| H             | -1.363007               | -5.538758 | 1.141672  |
| Rh            | -0.221463               | -0.658218 | -0.411241 |
| C             | 0.835682                | -2.493401 | -1.048512 |
| C             | 2.157091                | -2.841866 | -1.380653 |
| P             | 1.539196                | 0.701200  | -0.385692 |
| P             | -1.430743               | 1.097420  | 0.269705  |
| C             | 3.216753                | -3.050540 | -0.529663 |
| C             | 5.474480                | -3.423404 | 1.130991  |
| C             | 4.532160                | -3.268808 | -1.089425 |
| C             | 3.051022                | -3.050578 | 0.940114  |
| C             | 4.270220                | -3.233365 | 1.724635  |
| C             | 5.620153                | -3.448827 | -0.301934 |
| H             | 4.629925                | -3.271598 | -2.172503 |
| H             | 4.158002                | -3.215619 | 2.802699  |
| H             | 6.599979                | -3.606259 | -0.737019 |
| H             | 6.359490                | -3.563398 | 1.745431  |
| C             | -3.208733               | 1.070157  | 0.787908  |
| C             | -5.949954               | 1.057227  | 1.356284  |
| C             | -3.741743               | 2.014012  | 1.674342  |
| C             | -4.047584               | 0.143473  | 0.166329  |
| C             | -5.418875               | 0.131812  | 0.455760  |
| C             | -5.110561               | 2.000721  | 1.960703  |
| H             | -3.124441               | 2.775552  | 2.155359  |
| H             | -3.654716               | -0.582893 | -0.555903 |
| H             | -6.063041               | -0.606429 | -0.022434 |
| H             | -5.525276               | 2.728885  | 2.655278  |
| H             | -7.014424               | 1.047889  | 1.586898  |
| C             | -1.676807               | 2.372144  | -1.038603 |

Compound MN\_TS

| Atomic Symbol | Coordinates (Angstroms) |   |   |
|---------------|-------------------------|---|---|
|               | X                       | Y | Z |

|    |           |           |           |   |           |           |           |
|----|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| H  | -3.977928 | -0.625254 | -3.136405 | C | 3.491310  | -0.416110 | 2.049069  |
| C  | -4.726147 | -0.668308 | -2.350852 | C | 1.312879  | -1.497863 | 2.006296  |
| C  | -6.654820 | -0.861636 | -0.315219 | C | 1.574728  | -2.062833 | 3.264349  |
| C  | -4.377692 | -1.211824 | -1.114405 | C | 3.743095  | -0.979313 | 3.300437  |
| C  | -6.021924 | -0.207339 | -2.569920 | H | 4.246685  | 0.235762  | 1.604641  |
| C  | -6.974236 | -0.303293 | -1.550762 | H | 0.336911  | -1.727435 | 1.506710  |
| C  | -5.358407 | -1.327706 | -0.104364 | H | 0.830021  | -2.713987 | 3.723358  |
| H  | -6.297468 | 0.204804  | -3.534454 | H | 4.684871  | -0.781073 | 3.807768  |
| H  | -7.985830 | 0.047903  | -1.726637 | H | 2.994029  | -2.253423 | 4.878611  |
| H  | -7.392748 | -0.960548 | 0.472440  | C | 3.115367  | -0.700436 | -1.398344 |
| O  | -4.998136 | -1.923182 | 1.057855  | C | 4.967736  | -1.554203 | -3.307007 |
| C  | -3.093904 | -1.815956 | -0.723701 | C | 4.307523  | -1.295239 | -0.984203 |
| C  | -1.958892 | -1.858517 | -1.430467 | C | 2.818450  | -0.577225 | -2.765581 |
| Si | -3.383456 | -2.542125 | 0.984090  | C | 3.750418  | -0.994193 | -3.718330 |
| C  | -2.379760 | -1.726784 | 2.337248  | C | 5.239463  | -1.712606 | -1.947163 |
| H  | -2.488939 | -0.636310 | 2.286828  | H | 4.537699  | -1.474482 | 0.069494  |
| H  | -1.331611 | -2.000356 | 2.173068  | H | 1.850907  | -0.171627 | -3.098141 |
| H  | -2.695361 | -2.069982 | 3.326602  | H | 3.528335  | -0.895981 | -4.780090 |
| C  | -3.406011 | -4.400266 | 1.101651  | H | 6.171416  | -2.177264 | -1.626246 |
| H  | -4.071443 | -4.828632 | 0.346907  | H | 5.695212  | -1.878482 | -4.051443 |
| H  | -3.727098 | -4.737306 | 2.091163  | C | 2.650985  | 1.702715  | -0.041218 |
| H  | -2.383066 | -4.746825 | 0.916138  | C | 3.991630  | 4.155271  | 0.297684  |
| Rh | -0.180537 | -0.296868 | -0.872940 | C | 2.381339  | 2.507724  | 1.080390  |
| C  | -0.760235 | -2.414201 | -1.376204 | C | 3.565457  | 2.153746  | -0.998410 |
| C  | 0.460878  | -2.636362 | -1.896072 | C | 4.237057  | 3.371122  | -0.830310 |
| P  | 1.897545  | 0.005800  | -0.232244 | C | 3.061704  | 3.726419  | 1.246998  |
| P  | -0.542426 | 1.664397  | 0.059377  | H | 3.791480  | 1.583483  | -1.905739 |
| C  | 1.396779  | -3.482444 | -1.164595 | H | 4.949622  | 3.703771  | -1.584557 |
| C  | 2.926001  | -5.148058 | 0.426327  | H | 2.853934  | 4.349005  | 2.117463  |
| C  | 2.642312  | -3.904604 | -1.614712 | H | 4.516423  | 5.100917  | 0.435164  |
| C  | 0.874380  | -3.894883 | 0.093227  | C | 1.379807  | 2.139618  | 2.114315  |
| C  | 1.678515  | -4.739807 | 0.888896  | C | -0.413589 | 1.390350  | 4.138229  |
| C  | 3.421401  | -4.744203 | -0.816260 | C | 1.775339  | 2.167973  | 3.463617  |
| H  | 3.005978  | -3.581034 | -2.587821 | C | 0.069769  | 1.759832  | 1.787403  |
| H  | 1.302629  | -5.069263 | 1.850309  | C | -0.811323 | 1.354016  | 2.798121  |
| H  | 4.391228  | -5.082227 | -1.160273 | C | 0.879747  | 1.803512  | 4.470845  |
| H  | 3.526682  | -5.804402 | 1.049342  | H | 2.795320  | 2.451534  | 3.723993  |
| C  | -2.251709 | 2.289156  | 0.226651  | H | -1.820399 | 0.974925  | 2.567048  |
| C  | -4.835351 | 3.337822  | 0.300403  | H | 1.195056  | 1.826219  | 5.514660  |
| C  | -2.559099 | 3.308677  | 1.138167  | H | -1.108084 | 1.080269  | 4.919206  |
| C  | -3.222778 | 1.794025  | -0.643882 | O | -0.299412 | -3.452896 | 0.426037  |
| C  | -4.520753 | 2.323540  | -0.605100 | H | 0.653209  | -2.369313 | -2.929236 |
| C  | -3.854631 | 3.829484  | 1.172775  |   |           |           |           |
| H  | -1.816438 | 3.710944  | 1.830217  |   |           |           |           |
| H  | -2.986249 | 0.983258  | -1.352381 |   |           |           |           |
| H  | -5.285205 | 1.928828  | -1.278007 |   |           |           |           |
| H  | -4.104739 | 4.618783  | 1.879697  |   |           |           |           |
| H  | -5.845429 | 3.746483  | 0.333295  |   |           |           |           |
| C  | 0.134190  | 3.112287  | -0.834542 |   |           |           |           |
| C  | 0.976187  | 5.286314  | -2.363419 |   |           |           |           |
| C  | 0.406528  | 2.937606  | -2.196006 |   |           |           |           |
| C  | 0.273746  | 4.364952  | -0.231355 |   |           |           |           |
| C  | 0.699660  | 5.453069  | -1.002138 |   |           |           |           |
| C  | 0.830432  | 4.030194  | -2.961373 |   |           |           |           |
| H  | 0.287673  | 1.953281  | -2.678644 |   |           |           |           |
| H  | 0.066387  | 4.519281  | 0.829615  |   |           |           |           |
| H  | 0.811679  | 6.433032  | -0.540892 |   |           |           |           |
| H  | 1.040926  | 3.902969  | -4.022400 |   |           |           |           |
| H  | 1.303123  | 6.137934  | -2.960170 |   |           |           |           |
| C  | 2.276612  | -0.689279 | 1.401196  |   |           |           |           |
| C  | 2.785963  | -1.807880 | 3.906071  |   |           |           |           |

| Compound MO_TS |                         |           |           |
|----------------|-------------------------|-----------|-----------|
| -----          |                         |           |           |
| Atomic         | Coordinates (Angstroms) |           |           |
| Symbol         | X                       | Y         | Z         |
| -----          |                         |           |           |
| H              | -3.102016               | -1.527321 | 2.310525  |
| C              | -3.170208               | -2.488662 | 1.812242  |
| C              | -3.376179               | -4.960187 | 0.495013  |
| C              | -2.840217               | -2.583394 | 0.464097  |
| C              | -3.597668               | -3.621329 | 2.505358  |
| C              | -3.696503               | -4.847794 | 1.848654  |
| C              | -2.957913               | -3.825132 | -0.188145 |
| H              | -3.858749               | -3.544689 | 3.555737  |
| H              | -4.032150               | -5.726115 | 2.390853  |
| H              | -3.462127               | -5.902428 | -0.034532 |
| O              | -2.632427               | -3.864692 | -1.512937 |



|   |           |           |           |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | 1.058320  | -2.983586 | -0.582498 |
| C | 1.818166  | -2.703206 | 0.346569  |
| P | 1.687071  | 0.645662  | -0.505298 |
| P | -1.250383 | 0.880407  | 0.366057  |
| C | 2.820120  | -2.552311 | 1.357225  |
| C | 4.794982  | -2.326265 | 3.305457  |
| C | 2.470881  | -2.479536 | 2.716569  |
| C | 4.178917  | -2.521399 | 0.984973  |
| C | 5.161907  | -2.404210 | 1.970937  |
| C | 3.449875  | -2.368088 | 3.688948  |
| H | 1.422090  | -2.525709 | 2.988066  |
| H | 6.200875  | -2.382206 | 1.666445  |
| H | 3.176089  | -2.324224 | 4.735318  |
| H | 5.567411  | -2.239930 | 4.060913  |
| C | -2.533969 | 0.365505  | 1.529799  |
| C | -4.327333 | -0.431972 | 3.510849  |
| C | -3.711320 | 1.093221  | 1.724904  |
| C | -2.261350 | -0.779313 | 2.294905  |
| C | -3.157487 | -1.170868 | 3.293396  |
| C | -4.605659 | 0.690226  | 2.724294  |
| H | -3.965515 | 1.967252  | 1.121199  |
| H | -1.355002 | -1.385580 | 2.109870  |
| H | -2.957431 | -2.060010 | 3.893572  |
| H | -5.527840 | 1.251132  | 2.884000  |
| H | -5.028358 | -0.740654 | 4.289829  |
| C | -2.075697 | 1.614436  | -1.065112 |
| C | -3.317615 | 2.664723  | -3.329836 |
| C | -1.967970 | 0.942641  | -2.289238 |
| C | -2.786556 | 2.815881  | -0.966917 |
| C | -3.413051 | 3.334977  | -2.104682 |
| C | -2.593332 | 1.471629  | -3.424043 |
| H | -1.402343 | -0.003200 | -2.372987 |
| H | -2.861186 | 3.369609  | -0.026655 |
| H | -3.977303 | 4.266321  | -2.037722 |
| H | -2.517708 | 0.953756  | -4.381080 |
| H | -3.809154 | 3.075356  | -4.214771 |
| C | 2.475705  | 1.373818  | 0.947501  |
| C | 3.751556  | 2.396531  | 3.207942  |
| C | 3.281653  | 2.515148  | 0.830335  |
| C | 2.281842  | 0.762540  | 2.189961  |
| C | 2.927829  | 1.273077  | 3.322318  |
| C | 3.922738  | 3.019448  | 1.964956  |
| H | 3.418356  | 3.031918  | -0.124276 |
| H | 1.625876  | -0.116366 | 2.293706  |
| H | 2.792031  | 0.789918  | 4.290784  |
| H | 4.559777  | 3.901392  | 1.883456  |
| H | 4.261857  | 2.791877  | 4.089153  |
| C | 3.049000  | -0.020920 | -1.502460 |
| C | 5.027363  | -0.957494 | -3.243845 |
| C | 4.375838  | 0.377137  | -1.321676 |
| C | 2.712574  | -0.917750 | -2.530995 |
| C | 3.699348  | -1.379383 | -3.402704 |
| C | 5.362303  | -0.088991 | -2.203504 |
| H | 4.690634  | 1.031659  | -0.504337 |
| H | 1.676878  | -1.274317 | -2.654803 |
| H | 3.441503  | -2.070177 | -4.207100 |
| H | 6.400019  | 0.221990  | -2.065199 |
| H | 5.799586  | -1.317318 | -3.928370 |
| C | 1.177751  | 2.101642  | -1.494576 |
| C | 0.455742  | 4.312763  | -3.077708 |
| C | 0.527556  | 3.205046  | -0.911088 |
| C | 1.459460  | 2.119287  | -2.866469 |

|   |           |           |           |
|---|-----------|-----------|-----------|
| C | 1.107074  | 3.220915  | -3.654385 |
| C | 0.166957  | 4.302376  | -1.710771 |
| H | 1.963161  | 1.287514  | -3.370998 |
| H | 1.341043  | 3.223177  | -4.720741 |
| H | -0.350409 | 5.154068  | -1.264010 |
| H | 0.173030  | 5.172162  | -3.690302 |
| C | 0.210877  | 3.297194  | 0.540249  |
| C | -0.285729 | 3.597688  | 3.284359  |
| C | 0.690109  | 4.422112  | 1.232468  |
| C | -0.535468 | 2.325859  | 1.228605  |
| C | -0.765966 | 2.474408  | 2.601999  |
| C | 0.439470  | 4.574513  | 2.598670  |
| H | 1.272004  | 5.180052  | 0.704399  |
| H | -1.322768 | 1.729581  | 3.183130  |
| H | 0.813431  | 5.454214  | 3.127761  |
| H | -0.478273 | 3.707934  | 4.353178  |
| H | -3.398222 | -3.596620 | 0.925944  |
| O | 4.588259  | -2.620069 | -0.295743 |
| H | 3.830364  | -2.640502 | -0.895696 |

Compound IA\_TS

| Atomic Symbol | Coordinates (Angstroms) |           |           |
|---------------|-------------------------|-----------|-----------|
|               | X                       | Y         | Z         |
| H             | -4.620672               | 0.771756  | -2.357891 |
| C             | -5.363700               | 0.925311  | -1.582978 |
| C             | -7.239106               | 1.324755  | 0.436095  |
| C             | -4.930016               | 1.106293  | -0.263955 |
| C             | -6.718246               | 0.936038  | -1.893128 |
| C             | -7.652058               | 1.137071  | -0.879095 |
| C             | -5.881197               | 1.309109  | 0.746371  |
| H             | -7.041525               | 0.791829  | -2.916655 |
| H             | -8.711290               | 1.150710  | -1.109170 |
| H             | -7.971483               | 1.481558  | 1.222479  |
| O             | -5.416688               | 1.494529  | 2.012123  |
| C             | -3.506243               | 1.053284  | 0.026155  |
| C             | -2.325238               | 0.633431  | -0.115119 |
| Si            | -2.495548               | 2.555835  | 0.989370  |
| C             | -3.586096               | 4.017778  | 0.579646  |
| H             | -3.716970               | 4.119439  | -0.500614 |
| H             | -3.108525               | 4.927504  | 0.957756  |
| H             | -4.567264               | 3.914315  | 1.048480  |
| C             | -2.302192               | 2.224591  | 2.814771  |
| H             | -3.275948               | 1.997975  | 3.252611  |
| H             | -1.888928               | 3.109765  | 3.308259  |
| H             | -1.631573               | 1.379591  | 2.983545  |
| Rh            | -0.331311               | 0.464948  | -0.069537 |
| C             | -0.836415               | 2.770196  | 0.209909  |
| C             | 0.124578                | 2.928496  | -0.544659 |
| P             | 1.937752                | 0.173458  | 0.419714  |
| P             | -0.494485               | -1.788969 | -0.256499 |
| C             | 1.218132                | 3.342300  | -1.369726 |
| C             | 3.321482                | 4.219523  | -2.968713 |
| C             | 1.347504                | 2.878190  | -2.689669 |
| C             | 2.154951                | 4.264904  | -0.861759 |
| C             | 3.207887                | 4.696489  | -1.671752 |
| C             | 2.391177                | 3.313156  | -3.488886 |
| H             | 0.605858                | 2.184573  | -3.070453 |

|   |           |           |           |                         |           |           |           |
|---|-----------|-----------|-----------|-------------------------|-----------|-----------|-----------|
| H | 3.918108  | 5.404951  | -1.263924 | C                       | 2.995964  | -4.080303 | -2.273962 |
| H | 2.483150  | 2.956560  | -4.506974 | H                       | 4.056223  | -3.852063 | -0.410755 |
| H | 4.142537  | 4.562866  | -3.587738 | H                       | -0.120343 | -2.911340 | -2.946241 |
| C | -1.880331 | -2.302238 | -1.319274 | H                       | 3.809930  | -4.625093 | -2.757061 |
| C | -3.902776 | -3.027918 | -3.106074 | H                       | 1.706060  | -4.145503 | -4.007035 |
| C | -2.544626 | -3.519804 | -1.154253 | O                       | 2.070962  | 4.780121  | 0.381432  |
| C | -2.240499 | -1.432175 | -2.360255 | H                       | 1.362535  | 4.350870  | 0.878734  |
| C | -3.245556 | -1.800138 | -3.258011 | H                       | -6.150007 | 1.590385  | 2.626798  |
| C | -3.557044 | -3.879919 | -2.054213 |                         |           |           |           |
| H | -2.312457 | -4.209237 | -0.338918 |                         |           |           |           |
| H | -1.747918 | -0.452376 | -2.474383 |                         |           |           |           |
| H | -3.521391 | -1.133849 | -4.075588 |                         |           |           |           |
| H | -4.079092 | -4.829892 | -1.928517 |                         |           |           |           |
| H | -4.689102 | -3.315875 | -3.806924 | Compound C              |           |           |           |
| C | -0.768459 | -2.663818 | 1.305535  |                         |           |           |           |
| C | -1.312257 | -3.939727 | 3.725203  | -----                   |           |           |           |
| C | -1.223522 | -1.915959 | 2.396918  | Atomic                  |           |           |           |
| C | -0.559884 | -4.043615 | 1.420621  | Coordinates (Angstroms) |           |           |           |
| C | -0.838870 | -4.679146 | 2.634618  | Symbol                  | X         | Y         | Z         |
| C | -1.500347 | -2.558829 | 3.609175  | -----                   |           |           |           |
| H | -1.362318 | -0.825250 | 2.316957  | H                       | 4.444195  | -0.558507 | 2.116793  |
| H | -0.174331 | -4.641594 | 0.589903  | C                       | 5.037622  | -0.939649 | 1.288115  |
| H | -0.686861 | -5.754618 | 2.733197  | C                       | 6.531538  | -1.919286 | -0.891811 |
| H | -1.862714 | -1.984445 | 4.461906  | C                       | 4.363121  | -1.658614 | 0.248405  |
| H | -1.532292 | -4.442725 | 4.669110  | C                       | 6.383862  | -0.722472 | 1.236680  |
| C | 3.098899  | -0.166983 | -0.938451 | C                       | 7.124103  | -1.226837 | 0.121886  |
| C | 4.829831  | -0.662888 | -3.070597 | C                       | 5.100821  | -2.195216 | -0.905310 |
| C | 4.412350  | -0.581224 | -0.682036 | H                       | 6.888486  | -0.172040 | 2.021675  |
| C | 2.639527  | -0.029782 | -2.251449 | H                       | 8.196224  | -1.049938 | 0.086587  |
| C | 3.510832  | -0.273709 | -3.320489 | H                       | 7.105177  | -2.298767 | -1.729812 |
| C | 5.277764  | -0.821533 | -1.753401 | O                       | 4.560919  | -2.843863 | -1.819356 |
| H | 4.781667  | -0.734259 | 0.336045  | C                       | 3.005215  | -1.834440 | 0.300116  |
| H | 1.599895  | 0.261180  | -2.460260 | C                       | 1.754843  | -1.993263 | 0.319653  |
| H | 3.160676  | -0.159866 | -4.346201 | Si                      | 0.886092  | -3.533029 | 0.814163  |
| H | 6.304936  | -1.134676 | -1.563480 | C                       | 1.559459  | -5.076805 | -0.000438 |
| H | 5.511901  | -0.847047 | -3.902782 | H                       | 1.651924  | -4.924515 | -1.078618 |
| C | 2.656686  | 1.575721  | 1.341532  | H                       | 0.921722  | -5.946090 | 0.189317  |
| C | 3.662973  | 3.592297  | 2.995882  | H                       | 2.562990  | -5.281126 | 0.387912  |
| C | 3.968890  | 2.018243  | 1.171347  | C                       | 0.715817  | -3.740828 | 2.675739  |
| C | 1.825779  | 2.171973  | 2.305495  | H                       | 1.703574  | -3.926669 | 3.110344  |
| C | 2.333761  | 3.169568  | 3.139674  | H                       | 0.071999  | -4.592617 | 2.918317  |
| C | 4.470995  | 3.026509  | 2.007999  | H                       | 0.302121  | -2.840939 | 3.136668  |
| H | 4.627983  | 1.619881  | 0.395601  | Rh                      | -0.108163 | -0.893283 | -0.096909 |
| H | 0.772865  | 1.869063  | 2.408728  | C                       | -0.771004 | -3.092350 | 0.098467  |
| H | 1.700783  | 3.623434  | 3.902367  | C                       | -1.685092 | -2.616380 | -0.589251 |
| H | 5.497850  | 3.372949  | 1.879187  | P                       | -1.828516 | 0.497607  | 0.354932  |
| H | 4.060380  | 4.372162  | 3.648883  | P                       | 1.213003  | 0.913262  | -0.313541 |
| C | 2.290577  | -1.231207 | 1.564624  | C                       | -2.955831 | -2.495825 | -1.250348 |
| C | 2.861183  | -3.336133 | 3.342811  | C                       | -5.460596 | -2.342337 | -2.470612 |
| C | 2.315275  | -2.557673 | 1.100879  | C                       | -3.136950 | -1.728808 | -2.407768 |
| C | 2.554965  | -0.972226 | 2.914550  | C                       | -4.053404 | -3.201172 | -0.713499 |
| C | 2.842000  | -2.017229 | 3.800345  | C                       | -5.303417 | -3.116129 | -1.328217 |
| C | 2.599430  | -3.603271 | 1.997603  | C                       | -4.379317 | -1.649215 | -3.020594 |
| H | 2.554135  | 0.042417  | 3.325956  | H                       | -2.278067 | -1.204660 | -2.815414 |
| H | 3.050825  | -1.798292 | 4.848621  | H                       | -6.133235 | -3.661359 | -0.894223 |
| H | 2.611843  | -4.634943 | 1.641529  | H                       | -4.506905 | -1.051621 | -3.915649 |
| H | 3.081463  | -4.154573 | 4.030863  | H                       | -6.436748 | -2.282455 | -2.940165 |
| C | 2.089487  | -2.947897 | -0.318270 | C                       | 2.547858  | 0.697906  | -1.527949 |
| C | 1.817728  | -3.810191 | -2.974768 | C                       | 4.519351  | 0.280943  | -3.461636 |
| C | 3.130207  | -3.649924 | -0.952686 | C                       | 3.612949  | 1.600672  | -1.639027 |
| C | 0.905496  | -2.679403 | -1.025149 | C                       | 2.464543  | -0.410196 | -2.379463 |
| C | 0.780848  | -3.106543 | -2.354086 | C                       | 3.456429  | -0.617860 | -3.347340 |
|   |           |           |           | C                       | 4.594658  | 1.391470  | -2.610681 |
|   |           |           |           | H                       | 3.705597  | 2.470005  | -0.983536 |
|   |           |           |           | H                       | 1.647134  | -1.150068 | -2.278802 |

|   |           |           |           |
|---|-----------|-----------|-----------|
| H | 3.422806  | -1.513663 | -3.971288 |
| H | 5.432091  | 2.081632  | -2.693836 |
| H | 5.301342  | 0.107417  | -4.201165 |
| C | 2.014106  | 1.463715  | 1.229480  |
| C | 3.205856  | 2.215063  | 3.639202  |
| C | 1.849587  | 0.663319  | 2.364816  |
| C | 2.760616  | 2.644788  | 1.294281  |
| C | 3.358467  | 3.017489  | 2.502267  |
| C | 2.451286  | 1.040569  | 3.572225  |
| H | 1.252939  | -0.266463 | 2.322203  |
| H | 2.896683  | 3.286596  | 0.417778  |
| H | 3.948457  | 3.930789  | 2.557040  |
| H | 2.331394  | 0.416418  | 4.456477  |
| H | 3.677953  | 2.506817  | 4.577310  |
| C | -2.600501 | 1.576896  | -0.916723 |
| C | -3.759878 | 3.169393  | -2.896789 |
| C | -3.455821 | 2.624348  | -0.552594 |
| C | -2.303331 | 1.340676  | -2.260745 |
| C | -2.889107 | 2.136913  | -3.253936 |
| C | -4.039772 | 3.415117  | -1.547106 |
| H | -3.674460 | 2.850326  | 0.494564  |
| H | -1.614241 | 0.535002  | -2.557357 |
| H | -2.662424 | 1.950542  | -4.302770 |
| H | -4.711792 | 4.226048  | -1.270980 |
| H | -4.219525 | 3.786783  | -3.668418 |
| C | -3.272960 | -0.307194 | 1.160270  |
| C | -5.329502 | -1.556955 | 2.586095  |
| C | -4.600177 | 0.036271  | 0.904141  |
| C | -2.970837 | -1.314678 | 2.091396  |
| C | -3.997466 | -1.926139 | 2.814694  |
| C | -5.628198 | -0.587972 | 1.626560  |
| H | -4.881111 | 0.765195  | 0.140852  |
| H | -1.931532 | -1.643713 | 2.249059  |
| H | -3.766292 | -2.701011 | 3.544446  |
| H | -6.664961 | -0.319511 | 1.427573  |
| H | -6.130900 | -2.038695 | 3.146242  |
| C | -1.393042 | 1.775867  | 1.640263  |
| C | -0.687601 | 3.631952  | 3.638899  |
| C | -0.683970 | 2.942262  | 1.303771  |
| C | -1.755805 | 1.562199  | 2.974419  |
| C | -1.412311 | 2.485527  | 3.969291  |
| C | -0.327749 | 3.858909  | 2.309672  |
| H | -2.316929 | 0.677858  | 3.291188  |
| H | -1.706564 | 2.302376  | 5.002170  |
| H | 0.244852  | 4.749867  | 2.049615  |
| H | -0.403300 | 4.345543  | 4.412099  |
| C | -0.309838 | 3.306674  | -0.089547 |
| C | 0.256000  | 4.120859  | -2.712630 |
| C | -0.787962 | 4.538523  | -0.574478 |
| C | 0.477314  | 2.495245  | -0.919433 |
| C | 0.735296  | 2.896186  | -2.235963 |
| C | -0.501758 | 4.946324  | -1.878042 |
| H | -1.400237 | 5.171480  | 0.068040  |
| H | 1.312239  | 2.272379  | -2.929389 |
| H | -0.875653 | 5.902236  | -2.245321 |
| H | 0.471384  | 4.426162  | -3.735982 |
| O | -3.937725 | -3.976645 | 0.385703  |
| H | -3.034378 | -3.908624 | 0.726181  |

| Compound CD_TS   |                         |           |           |
|------------------|-------------------------|-----------|-----------|
| -----            |                         |           |           |
| Atomic<br>Symbol | Coordinates (Angstroms) |           |           |
|                  | X                       | Y         | Z         |
| -----            |                         |           |           |
| H                | 5.362044                | -0.356738 | -2.241959 |
| C                | 5.699482                | -0.942449 | -1.390674 |
| C                | 6.523380                | -2.457597 | 0.836823  |
| C                | 4.755009                | -1.419448 | 0.466173  |
| C                | 7.043016                | -1.192375 | -1.188897 |
| C                | 7.435398                | -1.947415 | -0.062553 |
| C                | 5.119299                | -2.238438 | 0.673691  |
| H                | 7.785090                | -0.811647 | -1.880940 |
| H                | 8.493125                | -2.140382 | 0.097338  |
| H                | 6.842595                | -3.046020 | 1.690407  |
| O                | 4.223679                | -2.742584 | 1.422855  |
| C                | 3.369928                | -1.234721 | -0.519901 |
| C                | 2.141145                | -1.256835 | -0.309379 |
| Si               | 1.854518                | -3.000197 | 0.459469  |
| C                | 2.677932                | -4.498675 | -0.307516 |
| H                | 3.294222                | -4.193536 | -1.159089 |
| H                | 1.937482                | -5.223682 | -0.658595 |
| H                | 3.339728                | -4.956719 | 0.430890  |
| C                | 1.511306                | -3.037188 | 2.305448  |
| H                | 2.446207                | -3.141100 | 2.855719  |
| H                | 0.853074                | -3.886448 | 2.524088  |
| H                | 1.001420                | -2.121564 | 2.615686  |
| Rh               | 0.097711                | -0.648977 | -0.239493 |
| C                | 0.089807                | -2.981320 | -0.247223 |
| C                | -0.977356               | -2.775063 | -0.834572 |
| P                | -1.910759               | 0.177984  | 0.418352  |
| P                | 0.917706                | 1.441741  | -0.267253 |
| C                | -2.278384               | -2.931231 | -1.423779 |
| C                | -4.823976               | -3.324936 | -2.500195 |
| C                | -2.731293               | -2.140248 | -2.486653 |
| C                | -3.122113               | -3.937511 | -0.908651 |
| C                | -4.393295               | -4.127583 | -1.451311 |
| C                | -3.996026               | -2.330818 | -3.026747 |
| H                | -2.066266               | -1.376973 | -2.878466 |
| H                | -5.024890               | -4.903682 | -1.035506 |
| H                | -4.335959               | -1.709656 | -3.847348 |
| H                | -5.815022               | -3.479021 | -2.913645 |
| C                | 2.203109                | 1.672346  | -1.545994 |
| C                | 4.055321                | 1.959208  | -3.615280 |
| C                | 3.189940                | 2.656786  | -1.456938 |
| C                | 2.152504                | 0.811288  | -2.651819 |
| C                | 3.075107                | 0.963106  | -3.691649 |
| C                | 4.115115                | 2.799118  | -2.499416 |
| H                | 3.278095                | 3.317883  | -0.592032 |
| H                | 1.411387                | -0.008239 | -2.696328 |
| H                | 3.040227                | 0.295502  | -4.552044 |
| H                | 4.891642                | 3.560090  | -2.431882 |
| H                | 4.779597                | 2.072854  | -4.422328 |
| C                | 1.710810                | 2.043603  | 1.254636  |
| C                | 3.054195                | 2.863313  | 3.559161  |
| C                | 2.183281                | 1.088013  | 2.158726  |
| C                | 1.886418                | 3.411102  | 1.504162  |
| C                | 2.560290                | 3.817093  | 2.658704  |
| C                | 2.863970                | 1.502510  | 3.312205  |
| H                | 2.033498                | 0.007500  | 1.980615  |
| H                | 1.505104                | 4.175334  | 0.822844  |
| H                | 2.706110                | 4.876857  | 2.859032  |

|   |           |           |           |    |           |           |           |
|---|-----------|-----------|-----------|----|-----------|-----------|-----------|
| H | 3.250225  | 0.756007  | 4.007396  | H  | -8.027522 | -1.404346 | -0.071671 |
| H | 3.588145  | 3.186053  | 4.453116  | H  | -8.364706 | 0.621038  | 1.333314  |
| C | -2.981482 | 1.123609  | -0.733644 | H  | -6.446696 | 2.148166  | 1.782649  |
| C | -4.584172 | 2.511909  | -2.549791 | O  | -4.035419 | 1.841757  | 0.930117  |
| C | -4.054188 | 1.891756  | -0.265088 | C  | -3.525230 | -0.391365 | -0.621729 |
| C | -2.692981 | 1.066208  | -2.099246 | C  | -2.317175 | -0.282074 | -0.816378 |
| C | -3.500377 | 1.759798  | -3.010384 | Si | -3.165686 | 2.773028  | -0.165873 |
| C | -4.858427 | 2.580648  | -1.178554 | C  | -4.068519 | 2.867730  | -1.797631 |
| H | -4.277357 | 1.977119  | 0.801837  | H  | -4.070320 | 1.889771  | -2.286331 |
| H | -1.839416 | 0.480432  | -2.474464 | H  | -3.565079 | 3.583117  | -2.456108 |
| H | -3.281492 | 1.711926  | -4.076113 | H  | -5.104076 | 3.191980  | -1.652885 |
| H | -5.699261 | 3.173564  | -0.822144 | C  | -3.012939 | 4.445640  | 0.669626  |
| H | -5.215963 | 3.048063  | -3.257868 | H  | -4.002540 | 4.880199  | 0.841349  |
| C | -3.057798 | -1.043575 | 1.166816  | H  | -2.437315 | 5.139947  | 0.046847  |
| C | -4.655426 | -2.911466 | 2.500393  | H  | -2.510714 | 4.354224  | 1.637865  |
| C | -4.441028 | -1.023646 | 0.987498  | Rh | -0.404622 | 0.233093  | -0.476430 |
| C | -2.462625 | -2.029359 | 1.970983  | C  | -1.411148 | 2.249289  | -0.477413 |
| C | -3.263186 | -2.951184 | 2.649783  | C  | -0.348361 | 2.387891  | -1.115339 |
| C | -5.239166 | -1.957969 | 1.663901  | P  | 1.573629  | 0.561601  | 0.658460  |
| H | -4.936215 | -0.316400 | 0.318959  | P  | -0.032020 | -2.003544 | -0.485989 |
| H | -1.366767 | -2.098937 | 2.062010  | C  | 0.747520  | 3.007295  | -1.812505 |
| H | -2.805655 | -3.712244 | 3.281073  | C  | 2.829991  | 4.297780  | -3.151178 |
| H | -6.319361 | -1.943529 | 1.524928  | C  | 1.316251  | 2.438706  | -2.960165 |
| H | -5.279149 | -3.635547 | 3.024726  | C  | 1.236940  | 4.243664  | -1.343515 |
| C | -1.751661 | 1.401872  | 1.810537  | C  | 2.282059  | 4.880254  | -2.016120 |
| C | -1.445989 | 3.187108  | 3.966754  | C  | 2.348403  | 3.077148  | -3.632719 |
| C | -1.376543 | 2.735315  | 1.574771  | H  | 0.917920  | 1.493318  | -3.311922 |
| C | -1.981980 | 0.980546  | 3.124741  | H  | 2.646205  | 5.826510  | -1.632613 |
| C | -1.836713 | 1.867166  | 4.198509  | H  | 2.775358  | 2.632210  | -4.523982 |
| C | -1.219694 | 3.618442  | 2.658711  | H  | 3.640478  | 4.801827  | -3.667470 |
| H | -2.280818 | -0.044964 | 3.363798  | C  | -0.781359 | -2.922422 | -1.879136 |
| H | -2.020991 | 1.520607  | 5.215164  | C  | -1.911129 | -4.219221 | -4.081498 |
| H | -0.907551 | 4.647221  | 2.476546  | C  | -0.871310 | -4.318530 | -1.891296 |
| H | -1.316023 | 3.877094  | 4.800568  | C  | -1.261938 | -2.172835 | -2.958644 |
| C | -1.167983 | 3.312129  | 0.218369  | C  | -1.823370 | -2.824936 | -4.064138 |
| C | -0.909178 | 4.530125  | -2.294570 | C  | -1.436528 | -4.964556 | -2.995689 |
| C | -1.979246 | 4.407509  | -0.132922 | H  | -0.514570 | -4.929666 | -1.059706 |
| C | -0.213598 | 2.837404  | -0.694141 | H  | -1.222780 | -1.067340 | -2.943564 |
| C | -0.100527 | 3.441111  | -1.952262 | H  | -2.202747 | -2.241272 | -4.901791 |
| C | -1.849403 | 5.015338  | -1.382294 | H  | -1.514529 | -6.050168 | -3.006949 |
| H | -2.725268 | 4.774840  | 0.572405  | H  | -2.354594 | -4.727426 | -4.937414 |
| H | 0.614720  | 3.087889  | -2.703738 | C  | -0.637163 | -2.888472 | 0.988557  |
| H | -2.483379 | 5.862197  | -1.646054 | C  | -1.691924 | -4.169535 | 3.231761  |
| H | -0.806609 | 4.994977  | -3.274501 | C  | -1.561207 | -2.220311 | 1.797595  |
| O | -2.733602 | -4.745056 | 0.102009  | C  | -0.217912 | -4.185948 | 1.305563  |
| H | -1.855062 | -4.471579 | 0.402485  | C  | -0.750387 | -4.825970 | 2.428028  |

Compound D

| Atomic Symbol | Coordinates (Angstroms) |           |           |
|---------------|-------------------------|-----------|-----------|
|               | X                       | Y         | Z         |
| H             | -5.776302               | -1.895465 | -1.002191 |
| C             | -5.939486               | -1.010233 | -0.395549 |
| C             | -6.320421               | 1.260628  | 1.171601  |
| C             | -4.851301               | -0.162353 | -0.150547 |
| C             | -7.198183               | -0.734108 | 0.129592  |
| C             | -7.386904               | 0.400507  | 0.917114  |
| C             | -5.062476               | 0.990159  | 0.640299  |

|    |           |           |           |
|----|-----------|-----------|-----------|
| H  | -8.027522 | -1.404346 | -0.071671 |
| H  | -8.364706 | 0.621038  | 1.333314  |
| H  | -6.446696 | 2.148166  | 1.782649  |
| O  | -4.035419 | 1.841757  | 0.930117  |
| C  | -3.525230 | -0.391365 | -0.621729 |
| C  | -2.317175 | -0.282074 | -0.816378 |
| Si | -3.165686 | 2.773028  | -0.165873 |
| C  | -4.068519 | 2.867730  | -1.797631 |
| H  | -4.070320 | 1.889771  | -2.286331 |
| H  | -3.565079 | 3.583117  | -2.456108 |
| H  | -5.104076 | 3.191980  | -1.652885 |
| C  | -3.012939 | 4.445640  | 0.669626  |
| H  | -4.002540 | 4.880199  | 0.841349  |
| H  | -2.437315 | 5.139947  | 0.046847  |
| H  | -2.510714 | 4.354224  | 1.637865  |
| Rh | -0.404622 | 0.233093  | -0.476430 |
| C  | -1.411148 | 2.249289  | -0.477413 |
| C  | -0.348361 | 2.387891  | -1.115339 |
| P  | 1.573629  | 0.561601  | 0.658460  |
| P  | -0.032020 | -2.003544 | -0.485989 |
| C  | 0.747520  | 3.007295  | -1.812505 |
| C  | 2.829991  | 4.297780  | -3.151178 |
| C  | 1.316251  | 2.438706  | -2.960165 |
| C  | 1.236940  | 4.243664  | -1.343515 |
| C  | 2.282059  | 4.880254  | -2.016120 |
| C  | 2.348403  | 3.077148  | -3.632719 |
| H  | 0.917920  | 1.493318  | -3.311922 |
| H  | 2.646205  | 5.826510  | -1.632613 |
| H  | 2.775358  | 2.632210  | -4.523982 |
| H  | 3.640478  | 4.801827  | -3.667470 |
| C  | -0.781359 | -2.922422 | -1.879136 |
| C  | -1.911129 | -4.219221 | -4.081498 |
| C  | -0.871310 | -4.318530 | -1.891296 |
| C  | -1.261938 | -2.172835 | -2.958644 |
| C  | -1.823370 | -2.824936 | -4.064138 |
| C  | -1.436528 | -4.964556 | -2.995689 |
| H  | -0.514570 | -4.929666 | -1.059706 |
| H  | -1.222780 | -1.067340 | -2.943564 |
| H  | -2.202747 | -2.241272 | -4.901791 |
| H  | -1.514529 | -6.050168 | -3.006949 |
| H  | -2.354594 | -4.727426 | -4.937414 |
| C  | -0.637163 | -2.888472 | 0.988557  |
| C  | -1.691924 | -4.169535 | 3.231761  |
| C  | -1.561207 | -2.220311 | 1.797595  |
| C  | -0.217912 | -4.185948 | 1.305563  |
| C  | -0.750387 | -4.825970 | 2.428028  |
| C  | -2.093992 | -2.869075 | 2.920550  |
| H  | -1.881815 | -1.185694 | 1.566375  |
| H  | 0.523768  | -4.713252 | 0.701048  |
| H  | -0.434830 | -5.836499 | 2.678624  |
| H  | -2.824632 | -2.354819 | 3.544218  |
| H  | -2.109181 | -4.675687 | 4.101782  |
| C  | 3.262554  | 0.426534  | -0.069634 |
| C  | 5.796212  | 0.220007  | -1.227875 |
| C  | 4.398123  | 0.369775  | 0.748545  |
| C  | 3.387126  | 0.352145  | -1.457810 |
| C  | 4.659639  | 0.255052  | -2.038527 |
| C  | 5.664918  | 0.272009  | 0.165436  |
| H  | 4.321817  | 0.390922  | 1.838884  |
| H  | 2.503373  | 0.360173  | -2.107865 |
| H  | 4.758032  | 0.206760  | -3.121571 |
| H  | 6.551461  | 0.234584  | 0.795780  |

|   |           |           |           |    |           |           |           |
|---|-----------|-----------|-----------|----|-----------|-----------|-----------|
| H | 6.785798  | 0.148860  | -1.677842 | H  | -3.582651 | 3.270758  | 2.567548  |
| C | 1.644253  | 2.164000  | 1.570582  | H  | -1.922772 | 3.845021  | 2.288600  |
| C | 1.560876  | 4.509880  | 3.092217  | H  | -2.240448 | 2.107872  | 2.421167  |
| C | 2.790335  | 2.948349  | 1.696014  | Rh | -0.311907 | 0.405396  | -0.328894 |
| C | 0.439647  | 2.572142  | 2.166795  | C  | -1.005422 | 2.591720  | -0.276875 |
| C | 0.402565  | 3.737548  | 2.936283  | C  | 0.110314  | 2.633901  | -0.826857 |
| C | 2.746378  | 4.120617  | 2.465849  | P  | 1.887592  | 0.173967  | 0.400763  |
| H | 3.729487  | 2.696046  | 1.198421  | P  | -0.501960 | -1.845409 | -0.330637 |
| H | -0.487715 | 1.989657  | 2.028127  | C  | 1.324647  | 3.184702  | -1.372404 |
| H | -0.527907 | 4.047635  | 3.410528  | C  | 3.658204  | 4.356853  | -2.368794 |
| H | 3.641355  | 4.733298  | 2.564664  | C  | 2.025305  | 2.592266  | -2.428756 |
| H | 1.531739  | 5.419644  | 3.691290  | C  | 1.809042  | 4.391014  | -0.823616 |
| C | 1.787415  | -0.646528 | 2.066154  | C  | 2.976141  | 4.968734  | -1.323749 |
| C | 2.051885  | -2.458907 | 4.205243  | C  | 3.185340  | 3.169383  | -2.930348 |
| C | 2.212982  | -1.964129 | 1.825976  | H  | 1.632324  | 1.672984  | -2.852188 |
| C | 1.508787  | -0.248339 | 3.377766  | H  | 3.329952  | 5.892118  | -0.880401 |
| C | 1.643165  | -1.145603 | 4.444075  | H  | 3.717213  | 2.697834  | -3.748797 |
| C | 2.338294  | -2.863890 | 2.900863  | H  | 4.564998  | 4.813902  | -2.750652 |
| H | 1.178777  | 0.766345  | 3.619990  | C  | -1.751203 | -2.500729 | -1.499509 |
| H | 1.420176  | -0.817245 | 5.458456  | C  | -3.607700 | -3.392778 | -3.388232 |
| H | 2.651336  | -3.890617 | 2.710943  | C  | -2.302223 | -3.779812 | -1.378874 |
| H | 2.145052  | -3.164687 | 5.029926  | C  | -2.132035 | -1.661947 | -2.554753 |
| C | 2.596517  | -2.487836 | 0.485493  | C  | -3.058862 | -2.111879 | -3.502240 |
| C | 3.495367  | -3.530297 | -1.960392 | C  | -3.230648 | -4.223698 | -2.327697 |
| C | 3.922900  | -2.939548 | 0.342831  | H  | -2.038374 | -4.452072 | -0.560440 |
| C | 1.719270  | -2.573497 | -0.605542 | H  | -1.723633 | -0.638662 | -2.644324 |
| C | 2.178352  | -3.079297 | -1.828040 | H  | -3.361509 | -1.456841 | -4.319253 |
| C | 4.369505  | -3.459735 | -0.871976 | H  | -3.666294 | -5.217445 | -2.234933 |
| H | 4.610050  | -2.866006 | 1.186188  | H  | -4.335118 | -3.741318 | -4.121755 |
| H | 1.530209  | -3.136026 | -2.709682 | C  | -1.005774 | -2.581017 | 1.261718  |
| H | 5.398766  | -3.803813 | -0.972896 | C  | -1.918590 | -3.589611 | 3.696737  |
| H | 3.839559  | -3.929344 | -2.913399 | C  | -1.611684 | -1.721854 | 2.184362  |
| O | 0.717560  | 4.855310  | -0.257515 | C  | -0.828832 | -3.936970 | 1.557061  |
| H | 0.078978  | 4.262997  | 0.167725  | C  | -1.290958 | -4.439494 | 2.777511  |

Compound DB\_TS

| Atomic Symbol | Coordinates (Angstroms) |           |           |
|---------------|-------------------------|-----------|-----------|
|               | X                       | Y         | Z         |
| H             | -5.093700               | -1.347206 | -0.396246 |
| C             | -5.601033               | -0.405914 | -0.203280 |
| C             | -6.881140               | 2.050880  | 0.290958  |
| C             | -4.862714               | 0.775265  | -0.129308 |
| C             | -6.982070               | -0.360238 | -0.029868 |
| C             | -7.608185               | 0.866009  | 0.216033  |
| C             | -5.493698               | 2.010283  | 0.116556  |
| H             | -7.567571               | -1.271493 | -0.085562 |
| H             | -8.685141               | 0.897996  | 0.351278  |
| H             | -7.365824               | 3.002197  | 0.478904  |
| O             | -4.724664               | 3.086099  | 0.149429  |
| C             | -3.440918               | 0.921061  | -0.273504 |
| C             | -2.251529               | 0.546787  | -0.428235 |
| Si            | -2.898574               | 2.966223  | 0.181716  |
| C             | -2.822041               | 4.590829  | -0.794834 |
| H             | -2.885470               | 4.373417  | -1.867452 |
| H             | -1.872753               | 5.112086  | -0.628992 |
| H             | -3.656589               | 5.245166  | -0.534094 |
| C             | -2.644165               | 3.054700  | 2.051857  |
| H             | -3.582651               | 3.270758  | 2.567548  |
| H             | -1.922772               | 3.845021  | 2.288600  |
| H             | -2.240448               | 2.107872  | 2.421167  |
| Rh            | -0.311907               | 0.405396  | -0.328894 |
| C             | -1.005422               | 2.591720  | -0.276875 |
| C             | 0.110314                | 2.633901  | -0.826857 |
| P             | 1.887592                | 0.173967  | 0.400763  |
| P             | -0.501960               | -1.845409 | -0.330637 |
| C             | 1.324647                | 3.184702  | -1.372404 |
| C             | 3.658204                | 4.356853  | -2.368794 |
| C             | 2.025305                | 2.592266  | -2.428756 |
| C             | 1.809042                | 4.391014  | -0.823616 |
| C             | 2.976141                | 4.968734  | -1.323749 |
| C             | 3.185340                | 3.169383  | -2.930348 |
| H             | 1.632324                | 1.672984  | -2.852188 |
| H             | 3.329952                | 5.892118  | -0.880401 |
| H             | 3.717213                | 2.697834  | -3.748797 |
| H             | 4.564998                | 4.813902  | -2.750652 |
| C             | -1.751203               | -2.500729 | -1.499509 |
| C             | -3.607700               | -3.392778 | -3.388232 |
| C             | -2.302223               | -3.779812 | -1.378874 |
| C             | -2.132035               | -1.661947 | -2.554753 |
| C             | -3.058862               | -2.111879 | -3.502240 |
| C             | -3.230648               | -4.223698 | -2.327697 |
| H             | -2.038374               | -4.452072 | -0.560440 |
| H             | -1.723633               | -0.638662 | -2.644324 |
| H             | -3.361509               | -1.456841 | -4.319253 |
| H             | -3.666294               | -5.217445 | -2.234933 |
| H             | -4.335118               | -3.741318 | -4.121755 |
| C             | -1.005774               | -2.581017 | 1.261718  |
| C             | -1.918590               | -3.589611 | 3.696737  |
| C             | -1.611684               | -1.721854 | 2.184362  |
| C             | -0.828832               | -3.936970 | 1.557061  |
| C             | -1.290958               | -4.439494 | 2.777511  |
| C             | -2.075430               | -2.232292 | 3.403894  |
| H             | -1.727434               | -0.644034 | 1.968280  |
| H             | -0.328286               | -4.616133 | 0.862929  |
| H             | -1.163029               | -5.494183 | 3.014204  |
| H             | -2.560141               | -1.569051 | 4.119967  |
| H             | -2.283299               | -3.988023 | 4.643559  |
| C             | 3.254421                | -0.368651 | -0.700605 |
| C             | 5.285901                | -1.196468 | -2.428736 |
| C             | 4.497450                | -0.747369 | -0.178929 |
| C             | 3.015598                | -0.427273 | -2.075470 |
| C             | 4.037092                | -0.838127 | -2.942373 |
| C             | 5.514331                | -1.154974 | -1.047981 |
| H             | 4.695336                | -0.743339 | 0.896274  |
| H             | 2.034908                | -0.153638 | -2.493358 |
| H             | 3.854960                | -0.877937 | -4.015249 |
| H             | 6.486096                | -1.442022 | -0.649705 |
| H             | 6.082863                | -1.511069 | -3.102154 |
| C             | 2.550349                | 1.659441  | 1.249549  |
| C             | 3.385959                | 3.879112  | 2.729214  |
| C             | 3.872340                | 2.093504  | 1.156460  |
| C             | 1.626786                | 2.363520  | 2.040154  |
| C             | 2.050068                | 3.461891  | 2.792239  |
| C             | 4.288983                | 3.203844  | 1.905737  |
| H             | 4.601626                | 1.613699  | 0.500616  |
| H             | 0.563287                | 2.073679  | 2.060994  |
| H             | 1.339187                | 4.006201  | 3.412894  |
| H             | 5.320668                | 3.545214  | 1.833622  |
| H             | 3.713701                | 4.741143  | 3.310138  |

|            |                         |           |           |   |           |           |           |
|------------|-------------------------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| C          | 2.071824                | -1.101948 | 1.746077  | C | 3.758243  | 4.222434  | -1.631707 |
| C          | 2.339817                | -2.990136 | 3.816952  | C | 3.045617  | 2.802865  | -3.464545 |
| C          | 2.107741                | -2.474288 | 1.447791  | H | 1.113940  | 1.880543  | -3.231724 |
| C          | 2.173864                | -0.689585 | 3.079184  | H | 4.478051  | 4.887633  | -1.171231 |
| C          | 2.311005                | -1.625594 | 4.110919  | H | 3.230566  | 2.372454  | -4.440545 |
| C          | 2.240475                | -3.410799 | 2.490102  | H | 4.914829  | 3.870581  | -3.392710 |
| H          | 2.152024                | 0.366998  | 3.364755  | C | -1.933142 | -2.166723 | -1.495292 |
| H          | 2.389445                | -1.285736 | 5.143133  | C | -3.837833 | -2.761699 | -3.451040 |
| H          | 2.255876                | -4.476256 | 2.259701  | C | -2.667150 | -3.351992 | -1.407408 |
| H          | 2.437217                | -3.723233 | 4.617411  | C | -2.158854 | -1.267062 | -2.548679 |
| C          | 2.050066                | -3.032259 | 0.068348  | C | -3.107528 | -1.568905 | -3.529011 |
| C          | 2.095616                | -4.198361 | -2.484014 | C | -3.621687 | -3.645594 | -2.390566 |
| C          | 3.149564                | -3.808370 | -0.345358 | H | -2.530995 | -4.066028 | -0.591399 |
| C          | 0.968057                | -2.849611 | -0.806118 | H | -1.604528 | -0.314193 | -2.610082 |
| C          | 1.002155                | -3.424196 | -2.082760 | H | -3.283732 | -0.875533 | -4.352923 |
| C          | 3.172268                | -4.389231 | -1.613718 | H | -4.197338 | -4.570602 | -2.326379 |
| H          | 3.997433                | -3.943156 | 0.327029  | H | -4.578397 | -2.998231 | -4.218394 |
| H          | 0.185353                | -3.287881 | -2.800539 | C | -1.122680 | -2.508065 | 1.243537  |
| H          | 4.029860                | -4.985740 | -1.925551 | C | -2.008804 | -3.609394 | 3.647637  |
| H          | 2.108588                | -4.646115 | -3.477028 | C | -1.592357 | -1.668033 | 2.259811  |
| O          | 1.165023                | 5.021231  | 0.183436  | C | -1.066334 | -3.894414 | 1.429981  |
| H          | 0.412428                | 4.475990  | 0.457382  | C | -1.517181 | -4.442053 | 2.635202  |
| -----      |                         |           |           |   |           |           |           |
| Compound A |                         |           |           |   |           |           |           |
| -----      |                         |           |           |   |           |           |           |
| Atomic     | Coordinates (Angstroms) |           |           |   |           |           |           |
| Symbol     | X                       | Y         | Z         |   |           |           |           |
| -----      |                         |           |           |   |           |           |           |
| H          | -4.302143               | -0.777472 | -0.986758 | C | -2.041905 | -2.223362 | 3.463341  |
| C          | -5.076785               | -0.123453 | -0.591521 | H | -1.606595 | -0.572558 | 2.130741  |
| C          | -7.051751               | 1.556776  | 0.397983  | H | -0.668368 | -4.565221 | 0.663386  |
| C          | -4.706646               | 1.123210  | -0.066515 | H | -1.484925 | -5.521449 | 2.788267  |
| C          | -6.404042               | -0.529432 | -0.625037 | H | -2.417558 | -1.576381 | 4.256732  |
| C          | -7.393292               | 0.316626  | -0.128949 | H | -2.363871 | -4.043436 | 4.584743  |
| C          | -5.717696               | 1.956728  | 0.431227  | C | 3.220814  | -0.422062 | -0.642194 |
| H          | -6.663352               | -1.497435 | -1.036381 | C | 5.192223  | -1.174571 | -2.469810 |
| H          | -8.433858               | 0.014453  | -0.149957 | C | 4.460166  | -0.879780 | -0.175743 |
| H          | -7.821530               | 2.215697  | 0.788682  | C | 2.952945  | -0.370034 | -2.012744 |
| O          | -5.339862               | 3.159200  | 0.952424  | C | 3.944994  | -0.742439 | -2.928840 |
| C          | -3.291368               | 1.513402  | -0.043091 | C | 5.446853  | -1.248427 | -1.094831 |
| C          | -2.176368               | 0.886253  | -0.237302 | H | 4.678750  | -0.969787 | 0.892188  |
| Si         | -2.456239               | 3.231069  | 0.265430  | H | 1.972322  | -0.048126 | -2.387362 |
| C          | -3.112526               | 4.524042  | -0.910835 | H | 3.743982  | -0.694569 | -3.998892 |
| H          | -3.050717               | 4.163318  | -1.940948 | H | 6.417996  | -1.595852 | -0.740607 |
| H          | -2.506014               | 5.431705  | -0.828818 | H | 5.968586  | -1.458556 | -3.182714 |
| H          | -4.151579               | 4.766030  | -0.681698 | C | 2.572659  | 1.467480  | 1.482799  |
| C          | -2.414810               | 3.691168  | 2.077090  | C | 3.419985  | 3.507825  | 3.193252  |
| H          | -3.424042               | 3.856041  | 2.456408  | C | 3.921341  | 1.821937  | 1.517949  |
| H          | -1.830910               | 4.607744  | 2.208462  | C | 1.633019  | 2.160759  | 2.265622  |
| H          | -1.946565               | 2.891857  | 2.656710  | C | 2.060180  | 3.171114  | 3.129134  |
| Rh         | -0.302766               | 0.506886  | -0.198206 | C | 4.342408  | 2.843750  | 2.382454  |
| C          | -0.692914               | 2.868626  | -0.238578 | H | 4.671162  | 1.342811  | 0.883371  |
| C          | 0.384328                | 2.843255  | -0.841027 | H | 0.558012  | 1.923721  | 2.200494  |
| P          | 1.910640                | 0.067100  | 0.521392  | H | 1.340725  | 3.701439  | 3.753334  |
| P          | -0.617385               | -1.736611 | -0.313576 | H | 5.396793  | 3.123454  | 2.414448  |
| C          | 1.617994                | 3.085035  | -1.528093 | H | 3.753967  | 4.297797  | 3.869238  |
| C          | 3.989555                | 3.649455  | -2.872974 | C | 2.008629  | -1.303199 | 1.755231  |
| C          | 1.868227                | 2.523423  | -2.791387 | C | 2.202962  | -3.359925 | 3.664333  |
| C          | 2.569752                | 3.949386  | -0.950432 | C | 1.968619  | -2.647794 | 1.348146  |
| -----      |                         |           |           |   |           |           |           |
| Compound B |                         |           |           |   |           |           |           |
| -----      |                         |           |           |   |           |           |           |
| C          | 3.758243                | 4.222434  | -1.631707 | C | 2.146574  | -1.001588 | 3.114855  |
| C          | 3.045617                | 2.802865  | -3.464545 | C | 2.246009  | -2.023597 | 4.066270  |
| H          | 1.113940                | 1.880543  | -3.231724 | C | 2.065374  | -3.669307 | 2.309513  |
| H          | 4.478051                | 4.887633  | -1.171231 | H | 2.186093  | 0.029085  | 3.483034  |
| H          | 3.230566                | 2.372454  | -4.440545 | H | 2.357562  | -1.772858 | 5.122304  |
| H          | 4.914829                | 3.870581  | -3.392710 | H | 2.028844  | -4.714223 | 1.996696  |
| C          | -1.933142               | -2.166723 | -1.495292 | H | 2.278219  | -4.159791 | 4.403457  |
| C          | -3.837833               | -2.761699 | -3.451040 | C | 1.858486  | -3.081801 | -0.071833 |
| C          | -2.667150               | -3.351992 | -1.407408 | C | 1.784982  | -4.030390 | -2.712150 |
| C          | -2.158854               | -1.267062 | -2.548679 |   |           |           |           |
| C          | -3.107528               | -1.568905 | -3.529011 |   |           |           |           |
| C          | -3.621687               | -3.645594 | -2.390566 |   |           |           |           |
| H          | -2.530995               | -4.066028 | -0.591399 |   |           |           |           |
| H          | -1.604528               | -0.314193 | -2.610082 |   |           |           |           |
| H          | -3.283732               | -0.875533 | -4.352923 |   |           |           |           |
| H          | -4.197338               | -4.570602 | -2.326379 |   |           |           |           |
| H          | -4.578397               | -2.998231 | -4.218394 |   |           |           |           |
| C          | -1.122680               | -2.508065 | 1.243537  |   |           |           |           |
| C          | -2.008804               | -3.609394 | 3.647637  |   |           |           |           |
| C          | -1.592357               | -1.668033 | 2.259811  |   |           |           |           |
| C          | -1.066334               | -3.894414 | 1.429981  |   |           |           |           |
| C          | -1.517181               | -4.442053 | 2.635202  |   |           |           |           |
| C          | -2.041905               | -2.223362 | 3.463341  |   |           |           |           |
| H          | -1.606595               | -0.572558 | 2.130741  |   |           |           |           |
| H          | -0.668368               | -4.565221 | 0.663386  |   |           |           |           |
| H          | -1.484925               | -5.521449 | 2.788267  |   |           |           |           |
| H          | -2.417558               | -1.576381 | 4.256732  |   |           |           |           |
| H          | -2.363871               | -4.043436 | 4.584743  |   |           |           |           |
| C          | 3.220814                | -0.422062 | -0.642194 |   |           |           |           |
| C          | 5.192223                | -1.174571 | -2.469810 |   |           |           |           |
| C          | 4.460166                | -0.879780 | -0.175743 |   |           |           |           |
| C          | 2.952945                | -0.370034 | -2.012744 |   |           |           |           |
| C          | 3.944994                | -0.742439 | -2.928840 |   |           |           |           |
| C          | 5.446853                | -1.248427 | -1.094831 |   |           |           |           |
| H          | 4.678750                | -0.969787 | 0.892188  |   |           |           |           |
| H          | 1.972322                | -0.048126 | -2.387362 |   |           |           |           |
| H          | 3.743982                | -0.694569 | -3.998892 |   |           |           |           |
| H          | 6.417996                | -1.595852 | -0.740607 |   |           |           |           |
| H          | 5.968586                | -1.458556 | -3.182714 |   |           |           |           |
| C          | 2.572659                | 1.467480  | 1.482799  |   |           |           |           |
| C          | 3.419985                | 3.507825  | 3.193252  |   |           |           |           |
| C          | 3.921341                | 1.821937  | 1.517949  |   |           |           |           |
| C          | 1.633019                | 2.160759  | 2.265622  |   |           |           |           |
| C          | 2.060180                | 3.171114  | 3.129134  |   |           |           |           |
| C          | 4.342408                | 2.843750  | 2.382454  |   |           |           |           |
| H          | 4.671162                | 1.342811  | 0.883371  |   |           |           |           |
| H          | 0.558012                | 1.923721  | 2.200494  |   |           |           |           |
| H          | 1.340725                | 3.701439  | 3.753334  |   |           |           |           |
| H          | 5.396793                | 3.123454  | 2.414448  |   |           |           |           |
| H          | 3.753967                | 4.297797  | 3.869238  |   |           |           |           |
| C          | 2.008629                | -1.303199 | 1.755231  |   |           |           |           |
| C          | 2.202962                | -3.359925 | 3.664333  |   |           |           |           |
| C          | 1.968619                | -2.647794 | 1.348146  |   |           |           |           |
| C          | 2.146574                | -1.001588 | 3.114855  |   |           |           |           |
| C          | 2.246009                | -2.023597 | 4.066270  |   |           |           |           |
| C          | 2.065374                | -3.669307 | 2.309513  |   |           |           |           |
| H          | 2.186093                | 0.029085  | 3.483034  |   |           |           |           |
| H          | 2.357562                | -1.772858 | 5.122304  |   |           |           |           |
| H          | 2.028844                | -4.714223 | 1.996696  |   |           |           |           |
| H          | 2.278219                | -4.159791 | 4.403457  |   |           |           |           |
| C          | 1.858486                | -3.081801 | -0.071833 |   |           |           |           |
| C          | 1.784982                | -4.030390 | -2.712150 |   |           |           |           |

|   |           |           |           |       |           |           |           |
|---|-----------|-----------|-----------|-------|-----------|-----------|-----------|
| C | 2.900713  | -3.881901 | -0.573358 | H     | 1.751340  | -4.399203 | -3.738522 |
| C | 0.774002  | -2.758818 | -0.904492 | O     | 2.375552  | 4.558324  | 0.237060  |
| C | 0.748029  | -3.229210 | -2.224514 | H     | 1.566156  | 4.234972  | 0.654228  |
| C | 2.864646  | -4.355245 | -1.886269 | H     | -6.109902 | 3.661517  | 1.233408  |
| H | 3.750967  | -4.126931 | 0.066406  | ----- |           |           |           |
| H | -0.073390 | -2.992075 | -2.910154 |       |           |           |           |
| H | 3.678872  | -4.976362 | -2.266023 |       |           |           |           |

## III. References

- (1) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615
- (2) (a) Szentpaly, L. V.; Fuentealba, P.; Preuss, H.; Stoll, H. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *93*, 555.  
(b) Dolh, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 866. (c) Schwerdtfeger, P.; Dolg, M.; Schwarz, W. H. E.; Bowmaker, G. A.; Boyd, P. D. W. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1762.
- (3) Hehre, W.J.; Random, L.; Schleyer, P. V. R.; Pople, J. A. in *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.
- (4) As a review for PCM models, see: Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999.
- (5) Fukui, K. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 4161.
- (6) Hratchian, H.P.; Schlegel, H. B.; *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 61
- (7) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision E.01*; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2013**.
- (8) Dapprich, S.; Komáromi, I.; Byun, K. S.; Morokuma, K.; Frisch, M. J. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **1999**, *461*, 1.
- (9) Stewart, J. J. P. *J. Mol. Model.* **2007**, *13*, 1173.
- (10) Hehre, W.J.; Random, L.; Schleyer, P. V. R.; Pople, J. A. in *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.
- (11) Ehlers, A. W.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Gobbi, A.; Höllwarth, A.; Jonas, V.; Köhler, K. F.; Stegmann, R.; Veldkamp, A. and Frenking, G. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111.
- (12) As a review for PCM models, see: Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R.; *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999.
- (13) Hratchian, H.P.; Schlegel, H. B.; *J. Chem. Theory Comput.* **2005**, *1*, 61.

## Chapter 5

### Experimental Section

#### I. Genetal

A single crystal X-ray diffraction measurement was made on XtaLAB mini II diffractometer using graphite monochromated Mo-K $\alpha$  radiation. Thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA) were measured with a STA 2500 Regulus. TG-DTA measurement was conducted under helium atmosphere with heating rate as 10 °C min<sup>-1</sup> from 25 °C to 500 °C and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was used for reference.

#### II. Computational Study for Photophysical Property of Benzoxasiloles

**Calculation method:** All calculations were carried out using the Gaussian 09 program.<sup>1)</sup> The DFT calculations for the photophysical properties of the benzoxasiloles were employed with B3LYP functional<sup>2),3)</sup> using the 6-31G(d) basis sets.<sup>4)</sup> The molecular orbitals of monomers **10a** (Figure 2.2a.), **8** (Scheme 1.13.), **10c** (Figure 2.2b.), **10d** (Figure 2.2c.), **10i**, packing dimers **8A**, **8B** (Figure 5.39.), **10dA**, and **10dB** (Figure 5.42.) of the gas-phase was obtained by single point calculations based on the crystal structures. The molecular orbitals of **10i** of the gas-phase were obtained from optimized geometries at the B3LYP/6-31G(d) level.

The followings are the Cartesian coordinates for **10a**, **8**, **10c**, **10d**, **10i**, dimers **8A**, **8B**, **10dA**, and **10dB**.

| Compound <b>10a</b>   |           |        |             | 1.743641              | -0.428549 |        |             |           |
|-----------------------|-----------|--------|-------------|-----------------------|-----------|--------|-------------|-----------|
| Standard orientation: |           |        |             | 29                    |           | 1      | 0           | -5.351493 |
| -----                 |           |        |             | -2.431391             | 0.231203  |        |             |           |
| Center                | Atomic    | Atomic | Coordinates | 30                    |           | 1      | 0           | 2.777352  |
| (Angstroms)           |           |        |             | -3.175663             | -0.116435 |        |             |           |
| Number                | Number    | Type   | X           | 31                    |           | 1      | 0           | -0.757188 |
| Y                     | Z         |        |             | 1.791488              | -1.468832 |        |             |           |
| -----                 |           |        |             | 32                    |           | 1      | 0           | -5.610482 |
|                       | 14        | 0      | 0.785402    | 1.541956              | -0.418489 |        |             |           |
| 0.894874              | 0.063631  |        |             | 33                    |           | 1      | 0           | 6.210171  |
| 2                     | 8         | 0      | -1.601902   | -1.093744             | -0.105940 |        |             |           |
| -0.334886             | -0.105195 |        |             | 34                    |           | 1      | 0           | 5.042829  |
| 3                     | 8         | 0      | 2.456637    | 0.902651              | 0.085053  |        |             |           |
| 1.201251              | 0.188498  |        |             | 35                    |           | 1      | 0           | -0.966528 |
| 4                     | 6         | 0      | -2.973612   | 1.841968              | 1.342317  |        |             |           |
| -0.241878             | -0.120096 |        |             | 36                    |           | 1      | 0           | -6.609369 |
| 5                     | 6         | 0      | 1.040415    | -0.517805             | -0.082977 |        |             |           |
| -0.977426             | 0.076864  |        |             | 37                    |           | 1      | 0           | 5.094136  |
| 6                     | 6         | 0      | 2.499865    | -3.111844             | -0.203546 |        |             |           |
| -1.170370             | 0.043551  |        |             | 38                    |           | 1      | 0           | 1.280531  |
| 7                     | 6         | 0      | -3.539525   | 0.408334              | -2.847341 |        |             |           |
| -1.513811             | 0.065798  |        |             | 39                    |           | 1      | 0           | -0.014235 |
| 8                     | 6         | 0      | -1.296671   | 0.983937              | -3.517564 |        |             |           |
| -1.671007             | 0.075020  |        |             | 40                    |           | 1      | 0           | -0.119610 |
| 9                     | 6         | 0      | 0.114997    | -0.202849             | -2.499081 |        |             |           |
| -1.964644             | 0.105267  |        |             | 41                    |           | 1      | 0           | -0.610880 |
| 10                    | 6         | 0      | -2.424945   | -0.059017             | 2.564749  |        |             |           |
| -2.424215             | 0.180380  |        |             | 42                    |           | 1      | 0           | -0.395457 |
| 11                    | 6         | 0      | 3.205817    | 1.146531              | 3.544030  |        |             |           |
| 0.053726              | 0.098810  |        |             | 43                    |           | 1      | 0           | 0.841572  |
| 12                    | 6         | 0      | -3.691680   | 0.389668              | 2.949339  |        |             |           |
| 0.921682              | -0.303977 |        |             | 44                    |           | 1      | 0           | 0.807747  |
| 13                    | 6         | 0      | -4.934878   | 3.538001              | -1.196276 |        |             |           |
| -1.612327             | 0.092434  |        |             | 45                    |           | 1      | 0           | 0.453227  |
| 14                    | 6         | 0      | 3.223414    | 3.300510              | -2.704699 |        |             |           |
| -2.360983             | -0.074197 |        |             | 46                    |           | 1      | 0           | 1.806684  |
| 15                    | 6         | 0      | 0.200597    | 2.763774              | -2.123324 |        |             |           |
| 1.604973              | -1.564345 |        |             | 47                    |           | 1      | 0           | 1.539761  |
| 16                    | 6         | 0      | -5.077906   | 2.864153              | 2.161752  |        |             |           |
| 0.790324              | -0.292444 |        |             | 48                    |           | 1      | 0           | 0.167167  |
| 17                    | 6         | 0      | 5.281196    | 3.355945              | 2.739383  |        |             |           |
| -1.104907             | -0.069148 |        |             | 49                    |           | 1      | 0           | 0.524280  |
| 18                    | 6         | 0      | 4.588221    | 3.617227              | 1.234776  |        |             |           |
| 0.092217              | 0.045634  |        |             | -----                 |           |        |             |           |
| 19                    | 6         | 0      | -0.033133   | Compound: <b>8</b>    |           |        |             |           |
| 1.657969              | 1.579504  |        |             | Standard orientation: |           |        |             |           |
| -0.459952             | -0.091877 |        |             | -----                 |           |        |             |           |
| 20                    | 6         | 0      | -5.680762   | Center                | Atomic    | Atomic | Coordinates |           |
|                       |           |        |             | (Angstroms)           |           |        | X           | Y         |
|                       |           |        |             | Number                | Number    | Type   | Z           |           |
|                       |           |        |             | -----                 |           |        |             |           |
|                       |           |        |             | 1                     | 14        | 0      | 1.017169    | 1.314551  |
|                       |           |        |             | 0.006875              |           |        |             |           |
|                       |           |        |             | 2                     | 8         | 0      | -1.654971   | -0.140093 |
|                       |           |        |             | 0.137602              |           |        |             |           |
|                       |           |        |             | 3                     | 8         | 0      | 2.671851    | 1.540343  |
|                       |           |        |             | -0.285965             |           |        |             |           |
|                       |           |        |             | 4                     | 6         | 0      | -3.027553   | -0.279378 |
|                       |           |        |             | 0.095786              |           |        |             |           |
|                       |           |        |             | 5                     | 6         | 0      | 1.181979    | -0.562362 |
|                       |           |        |             | 0.062363              |           |        |             |           |

|           |   |   |           |           |                       |        |        |             |           |
|-----------|---|---|-----------|-----------|-----------------------|--------|--------|-------------|-----------|
| 6         | 6 | 0 | -1.143018 | -1.429493 | 0.065997              |        |        |             |           |
| 0.045616  |   |   |           |           | 38                    | 1      | 0      | 6.069653    | -3.398853 |
| 7         | 6 | 0 | 2.632180  | -0.804093 | 0.764713              |        |        |             |           |
| 0.015936  |   |   |           |           | 39                    | 1      | 0      | 5.868713    | -3.573551 |
| 8         | 6 | 0 | 0.279296  | -1.563624 | -0.780697             |        |        |             |           |
| 0.054320  |   |   |           |           | 40                    | 1      | 0      | 4.790534    | -4.121036 |
| 9         | 6 | 0 | -3.376953 | -1.624030 | 0.216933              |        |        |             |           |
| -0.011613 |   |   |           |           | 41                    | 1      | 0      | -7.359295   | -1.456227 |
| 10        | 6 | 0 | 3.382145  | 0.360824  | -1.112091             |        |        |             |           |
| -0.194972 |   |   |           |           | 42                    | 1      | 0      | -7.677049   | -0.553332 |
| 11        | 6 | 0 | -2.138940 | -2.341812 | 0.128756              |        |        |             |           |
| -0.040539 |   |   |           |           | 43                    | 1      | 0      | -7.340739   | -2.071547 |
| 12        | 6 | 0 | 4.698319  | -2.090002 | 0.329712              |        |        |             |           |
| 0.000502  |   |   |           |           | 44                    | 1      | 0      | 0.262555    | 4.012117  |
| 13        | 6 | 0 | 3.315883  | -2.022603 | -0.788489             |        |        |             |           |
| 0.120259  |   |   |           |           | 45                    | 1      | 0      | -0.096092   | 3.917135  |
| 14        | 6 | 0 | -4.732416 | -1.957372 | -2.311180             |        |        |             |           |
| -0.088111 |   |   |           |           | 46                    | 1      | 0      | 1.370227    | 3.636924  |
| 15        | 6 | 0 | -5.686640 | -0.946966 | -1.832393             |        |        |             |           |
| -0.065068 |   |   |           |           | 47                    | 1      | 0      | 0.959440    | 0.658064  |
| 16        | 6 | 0 | 4.757641  | 0.319949  | 2.944861              |        |        |             |           |
| -0.312654 |   |   |           |           | 48                    | 1      | 0      | 1.279676    | 2.056400  |
| 17        | 6 | 0 | 0.674333  | 2.201096  | 3.578042              |        |        |             |           |
| 1.621278  |   |   |           |           | 49                    | 1      | 0      | 2.296638    | 1.392961  |
| 18        | 6 | 0 | 5.399183  | -0.904154 | 2.586133              |        |        |             |           |
| -0.211342 |   |   |           |           | 50                    | 1      | 0      | -1.189959   | 2.938437  |
| 19        | 6 | 0 | 0.101219  | 2.064385  | 1.190273              |        |        |             |           |
| -1.435647 |   |   |           |           | 51                    | 1      | 0      | -0.843307   | 3.039973  |
| 20        | 6 | 0 | -3.941199 | 0.752601  | 2.716309              |        |        |             |           |
| 0.124312  |   |   |           |           | 52                    | 1      | 0      | -1.245882   | 1.658636  |
| 21        | 6 | 0 | -5.271965 | 0.388453  | 2.093589              |        |        |             |           |
| 0.045156  |   |   |           |           | 53                    | 1      | 0      | 1.305014    | 1.309680  |
| 22        | 6 | 0 | 5.422658  | -3.417763 | -2.914326             |        |        |             |           |
| 0.055590  |   |   |           |           | 54                    | 1      | 0      | -0.108986   | 1.725767  |
| 23        | 6 | 0 | -7.149228 | -1.287638 | -3.447496             |        |        |             |           |
| -0.191170 |   |   |           |           | 55                    | 1      | 0      | 0.062429    | 0.398048  |
| 24        | 6 | 0 | 0.441395  | 3.545025  | -2.631539             |        |        |             |           |
| -1.608061 |   |   |           |           | -----                 |        |        |             |           |
| 25        | 6 | 0 | 1.366913  | 1.513470  | Compound: <b>10c</b>  |        |        |             |           |
| 2.791128  |   |   |           |           | Standard orientation: |        |        |             |           |
| 1.934015  |   |   |           |           | -----                 |        |        |             |           |
| 27        | 6 | 0 | 0.363985  | 1.304860  | Center                | Atomic | Atomic | Coordinates |           |
| -2.726757 |   |   |           |           | (Angstroms)           |        |        | X           | Y         |
| 28        | 1 | 0 | 0.618011  | -2.429960 | Number                | Number | Type   | Z           |           |
| 0.054026  |   |   |           |           | -----                 |        |        |             |           |
| 29        | 1 | 0 | -2.037665 | -3.264440 |                       |        |        |             |           |
| -0.106650 |   |   |           |           | 1                     | 14     | 0      | 1.083089    | 1.941624  |
| 30        | 1 | 0 | 2.833795  | -2.802690 | -0.011514             |        |        |             |           |
| 0.273227  |   |   |           |           | 2                     | 8      | 0      | -1.505301   | 0.261984  |
| 31        | 1 | 0 | -4.992855 | -2.848034 | 0.225495              |        |        |             |           |
| -0.154255 |   |   |           |           | 3                     | 8      | 0      | 2.732880    | 2.291062  |
| 32        | 1 | 0 | 5.245092  | 1.099657  | -0.189927             |        |        |             |           |
| -0.457308 |   |   |           |           | 4                     | 6      | 0      | -3.107119   | -1.316231 |
| 33        | 1 | 0 | 1.102968  | 3.078821  | -0.153328             |        |        |             |           |
| 1.538278  |   |   |           |           | 5                     | 6      | 0      | -2.862956   | 0.011225  |
| 34        | 1 | 0 | 6.326186  | -0.935977 | 0.192604              |        |        |             |           |
| -0.285913 |   |   |           |           | 6                     | 6      | 0      | 3.601024    | -1.244763 |
| 35        | 1 | 0 | -0.857738 | 1.999787  | -0.006573             |        |        |             |           |
| -1.243688 |   |   |           |           | 7                     | 1      | 0      | 3.153742    | -2.081193 |
| 36        | 1 | 0 | -3.677223 | 1.641583  | 0.051452              |        |        |             |           |
| 0.193873  |   |   |           |           | 8                     | 6      | 0      | -4.429019   | -1.767419 |
| 37        | 1 | 0 | -5.918582 | 1.056125  | -0.249714             |        |        |             |           |

|           |   |   |           |           |           |   |   |           |           |
|-----------|---|---|-----------|-----------|-----------|---|---|-----------|-----------|
| 9         | 1 | 0 | -4.609115 | -2.668247 | -3.527980 |   |   |           |           |
| -0.488066 |   |   |           |           | 41        | 1 | 0 | 0.289805  | 0.877279  |
| 10        | 6 | 0 | 4.997588  | -1.215781 | -2.644029 |   |   |           |           |
| -0.033137 |   |   |           |           | 42        | 6 | 0 | 0.477910  | 4.107589  |
| 11        | 6 | 0 | 1.377367  | 0.073671  | -1.699609 |   |   |           |           |
| -0.018685 |   |   |           |           | 43        | 1 | 0 | 0.288653  | 4.588725  |
| 12        | 6 | 0 | 2.843628  | -0.068384 | -0.866641 |   |   |           |           |
| -0.064325 |   |   |           |           | 44        | 1 | 0 | -0.090678 | 4.460553  |
| 13        | 6 | 0 | -5.475305 | -0.888844 | -2.416196 |   |   |           |           |
| 0.006039  |   |   |           |           | 45        | 1 | 0 | 1.419018  | 4.226539  |
| 14        | 6 | 0 | 0.540668  | -0.980477 | -1.940310 |   |   |           |           |
| -0.096510 |   |   |           |           | 46        | 6 | 0 | 1.162509  | 2.030058  |
| 15        | 1 | 0 | 0.944078  | -1.837652 | 2.798095  |   |   |           |           |
| -0.173016 |   |   |           |           | 47        | 1 | 0 | 0.720368  | 1.159306  |
| 16        | 6 | 0 | 0.592189  | 2.776774  | 2.882626  |   |   |           |           |
| 1.589969  |   |   |           |           | 48        | 1 | 0 | 1.006603  | 2.556386  |
| 17        | 1 | 0 | 1.042746  | 3.669999  | 3.610412  |   |   |           |           |
| 1.581234  |   |   |           |           | 49        | 1 | 0 | 2.126184  | 1.897973  |
| 18        | 6 | 0 | -0.894033 | -0.945275 | 2.675402  |   |   |           |           |
| -0.075532 |   |   |           |           | 50        | 6 | 0 | -7.097394 | -2.758272 |
| 19        | 6 | 0 | 5.614789  | 0.030179  | -0.643060 |   |   |           |           |
| -0.126114 |   |   |           |           | 51        | 1 | 0 | -6.731856 | -2.784567 |
| 20        | 1 | 0 | 6.563447  | 0.070028  | -1.551521 |   |   |           |           |
| -0.151079 |   |   |           |           | 52        | 1 | 0 | -8.046753 | -2.998073 |
| 21        | 6 | 0 | -5.167401 | 0.437099  | -0.666206 |   |   |           |           |
| 0.374171  |   |   |           |           | 53        | 1 | 0 | -6.613472 | -3.397520 |
| 22        | 1 | 0 | -5.883619 | 1.031852  | -0.077863 |   |   |           |           |
| 0.563859  |   |   |           |           | 54        | 6 | 0 | -7.733773 | -0.404224 |
| 23        | 6 | 0 | 3.512443  | 1.159003  | -0.958935 |   |   |           |           |
| -0.147711 |   |   |           |           | 55        | 1 | 0 | -7.767803 | 0.485369  |
| 24        | 6 | 0 | -1.812490 | -1.916091 | -0.552166 |   |   |           |           |
| -0.310101 |   |   |           |           | 56        | 1 | 0 | -8.644755 | -0.750512 |
| 25        | 1 | 0 | -1.633842 | -2.821513 | -1.066068 |   |   |           |           |
| -0.535917 |   |   |           |           | 57        | 1 | 0 | -7.301404 | -0.346750 |
| 26        | 6 | 0 | 0.182976  | 2.609100  | -1.836814 |   |   |           |           |
| -1.504953 |   |   |           |           | 58        | 6 | 0 | -7.518495 | -1.355006 |
| 27        | 1 | 0 | -0.798515 | 2.510391  | 1.352495  |   |   |           |           |
| -1.338148 |   |   |           |           | 59        | 1 | 0 | -7.037575 | -2.015206 |
| 28        | 6 | 0 | -3.872321 | 0.912569  | 1.893484  |   |   |           |           |
| 0.470794  |   |   |           |           | 60        | 1 | 0 | -8.468043 | -1.592845 |
| 29        | 1 | 0 | -3.687344 | 1.811095  | 1.313629  |   |   |           |           |
| 0.716687  |   |   |           |           | 61        | 1 | 0 | -7.419134 | -0.467122 |
| 30        | 6 | 0 | -6.938982 | -1.339677 | 1.755027  |   |   |           |           |
| -0.065184 |   |   |           |           | 62        | 6 | 0 | 5.141526  | -3.614059 |
| 31        | 6 | 0 | 5.819937  | -2.510804 | 0.715597  |   |   |           |           |
| 0.037328  |   |   |           |           | 63        | 1 | 0 | 4.417299  | -3.950747 |
| 32        | 6 | 0 | 4.891206  | 1.217965  | 0.148056  |   |   |           |           |
| -0.184630 |   |   |           |           | 64        | 1 | 0 | 4.770311  | -3.296364 |
| 33        | 1 | 0 | 5.338835  | 2.052874  | 1.564321  |   |   |           |           |
| -0.249975 |   |   |           |           | 65        | 1 | 0 | 5.783068  | -4.335031 |
| 34        | 6 | 0 | -0.885731 | 3.059270  | 0.888535  |   |   |           |           |
| 1.787317  |   |   |           |           | 66        | 6 | 0 | 7.134913  | -2.194883 |
| 35        | 1 | 0 | -1.233704 | 3.540792  | 0.949871  |   |   |           |           |
| 1.008041  |   |   |           |           | 67        | 1 | 0 | 7.737098  | -2.968890 |
| 36        | 1 | 0 | -1.009628 | 3.606090  | 0.934663  |   |   |           |           |
| 2.590612  |   |   |           |           | 68        | 1 | 0 | 6.857553  | -2.016029 |
| 37        | 1 | 0 | -1.370154 | 2.212595  | 1.872627  |   |   |           |           |
| 1.890249  |   |   |           |           | 69        | 1 | 0 | 7.601657  | -1.411073 |
| 38        | 6 | 0 | 0.521878  | 1.820948  | 0.591909  |   |   |           |           |
| -2.773097 |   |   |           |           | 70        | 6 | 0 | 6.412646  | -2.765502 |
| 39        | 1 | 0 | 1.480373  | 1.899281  | -1.300926 |   |   |           |           |
| -2.960807 |   |   |           |           | 71        | 1 | 0 | 6.937558  | -1.986246 |
| 40        | 1 | 0 | 0.010967  | 2.182025  | -1.580576 |   |   |           |           |

|                       |        |        |             |           |           |   |   |           |           |
|-----------------------|--------|--------|-------------|-----------|-----------|---|---|-----------|-----------|
| 72                    | 1      | 0      | 5.696739    | -2.927391 | 1.633788  |   |   |           |           |
| -1.950307             |        |        |             |           | 26        | 6 | 0 | 7.697800  | -0.538785 |
| 73                    | 1      | 0      | 6.996346    | -3.551831 | 0.512776  |   |   |           |           |
| -1.255427             |        |        |             |           | 27        | 6 | 0 | -7.235513 | -1.951501 |
| -----                 |        |        |             |           | -0.389859 |   |   |           |           |
| Compound: <b>10d</b>  |        |        |             |           | 28        | 6 | 0 | 9.259991  | -2.331061 |
| Standard orientation: |        |        |             |           | 0.232074  |   |   |           |           |
| -----                 |        |        |             |           | 29        | 6 | 0 | -5.383659 | -3.233958 |
| Center                |        |        |             |           | 0.368630  |   |   |           |           |
| (Angstroms)           |        |        |             |           | 30        | 6 | 0 | -7.458408 | -4.331843 |
| Number                | Atomic | Atomic | Coordinates |           | -0.136586 |   |   |           |           |
|                       | Number | Type   | X           | Y         | 31        | 6 | 0 | 8.974932  | -1.053076 |
| Z                     |        |        |             |           | 0.678262  |   |   |           |           |
| -----                 |        |        |             |           | 32        | 6 | 0 | -0.739635 | 4.736600  |
| 1                     | 14     | 0      | -1.114359   | 2.328219  | -1.269662 |   |   |           |           |
| 0.099709              |        |        |             |           | 33        | 6 | 0 | -8.001806 | -3.106539 |
| 2                     | 8      | 0      | 1.426901    | 0.569394  | -0.467415 |   |   |           |           |
| -0.466204             |        |        |             |           | 34        | 6 | 0 | 1.286383  | 3.171227  |
| 3                     | 8      | 0      | -2.739578   | 2.698485  | 1.501857  |   |   |           |           |
| 0.374093              |        |        |             |           | 35        | 6 | 0 | -6.149519 | -4.385850 |
| 4                     | 6      | 0      | -1.463833   | 0.485593  | 0.271789  |   |   |           |           |
| -0.036642             |        |        |             |           | 36        | 6 | 0 | -1.479250 | 2.751430  |
| 5                     | 6      | 0      | -2.931621   | 0.364171  | -2.646080 |   |   |           |           |
| 0.075963              |        |        |             |           | 37        | 6 | 0 | -0.505276 | 1.999010  |
| 6                     | 6      | 0      | 2.942177    | -1.103140 | 2.813382  |   |   |           |           |
| -0.178306             |        |        |             |           | 38        | 1 | 0 | -3.299553 | -1.599999 |
| 7                     | 6      | 0      | -3.552985   | 1.589415  | -0.207313 |   |   |           |           |
| 0.313453              |        |        |             |           | 39        | 1 | 0 | 6.338910  | -3.106810 |
| 8                     | 6      | 0      | 2.772408    | 0.256241  | -0.903646 |   |   |           |           |
| -0.453451             |        |        |             |           | 40        | 1 | 0 | -1.091032 | -1.427889 |
| 9                     | 6      | 0      | 0.761708    | -0.614702 | -0.060514 |   |   |           |           |
| -0.178481             |        |        |             |           | 41        | 1 | 0 | 1.402768  | -2.521376 |
| 10                    | 6      | 0      | -5.091191   | -0.750901 | 0.182959  |   |   |           |           |
| 0.144518              |        |        |             |           | 42        | 1 | 0 | 4.372768  | -2.504067 |
| 11                    | 6      | 0      | 5.315928    | -0.761994 | 0.103314  |   |   |           |           |
| -0.242888             |        |        |             |           | 43        | 1 | 0 | 0.314109  | 3.014783  |
| 12                    | 6      | 0      | -3.712338   | -0.787102 | -1.647783 |   |   |           |           |
| -0.023859             |        |        |             |           | 44        | 1 | 0 | 5.836140  | 1.155870  |
| 13                    | 6      | 0      | 6.999989    | -2.580178 | -0.678807 |   |   |           |           |
| -0.514084             |        |        |             |           | 45        | 1 | 0 | -6.594609 | 0.538594  |
| 14                    | 6      | 0      | -0.667173   | -0.600326 | 0.541809  |   |   |           |           |
| -0.088008             |        |        |             |           | 46        | 1 | 0 | -5.342917 | 2.475493  |
| 15                    | 6      | 0      | 1.622380    | -1.637860 | 0.653725  |   |   |           |           |
| -0.008523             |        |        |             |           | 47        | 1 | 0 | 3.685472  | 2.025091  |
| 16                    | 6      | 0      | 4.235250    | -1.602106 | -0.854088 |   |   |           |           |
| -0.076334             |        |        |             |           | 48        | 1 | 0 | 8.467503  | -3.946882 |
| 17                    | 6      | 0      | -0.622856   | 3.227216  | -0.663282 |   |   |           |           |
| -1.454926             |        |        |             |           | 49        | 1 | 0 | -0.607069 | 3.784427  |
| 18                    | 6      | 0      | 6.691820    | -1.288584 | 1.863621  |   |   |           |           |
| -0.091448             |        |        |             |           | 50        | 1 | 0 | 7.510020  | 0.322419  |
| 19                    | 6      | 0      | 5.102823    | 0.599600  | 0.810285  |   |   |           |           |
| -0.548150             |        |        |             |           | 51        | 1 | 0 | -7.613920 | -1.136361 |
| 20                    | 6      | 0      | -5.911490   | -1.988697 | -0.629171 |   |   |           |           |
| 0.037155              |        |        |             |           | 52        | 1 | 0 | 10.117070 | -2.678445 |
| 21                    | 6      | 0      | -5.675016   | 0.493309  | 0.333836  |   |   |           |           |
| 0.411198              |        |        |             |           | 53        | 1 | 0 | -4.502238 | -3.294220 |
| 22                    | 6      | 0      | -4.928099   | 1.659508  | 0.658933  |   |   |           |           |
| 0.487340              |        |        |             |           | 54        | 1 | 0 | -7.970108 | -5.105848 |
| 23                    | 6      | 0      | 3.826519    | 1.127805  | -0.190531 |   |   |           |           |
| -0.655501             |        |        |             |           | 55        | 1 | 0 | 9.635307  | -0.542334 |
| 24                    | 6      | 0      | 8.273899    | -3.088608 | 1.087824  |   |   |           |           |
| -0.362855             |        |        |             |           | 56        | 1 | 0 | -1.629626 | 4.955651  |
| 25                    | 6      | 0      | -0.209172   | 2.919105  | -0.978792 |   |   |           |           |

|                       |   |   |           |           |           |   |   |           |           |
|-----------------------|---|---|-----------|-----------|-----------|---|---|-----------|-----------|
| 57                    | 1 | 0 | -0.106429 | 5.028735  | 0.097852  |   |   |           |           |
| -0.610095             |   |   |           |           | 15        | 6 | 0 | -5.860370 | -0.861180 |
| 58                    | 1 | 0 | -0.556011 | 5.177591  | -0.086503 |   |   |           |           |
| -2.102578             |   |   |           |           | 16        | 6 | 0 | 4.814925  | 0.258465  |
| 59                    | 1 | 0 | -8.888576 | -3.055020 | -0.309063 |   |   |           |           |
| -0.744954             |   |   |           |           | 17        | 6 | 0 | 1.064686  | 1.930393  |
| 60                    | 1 | 0 | 1.733027  | 2.347803  | 1.501076  |   |   |           |           |
| 1.289030              |   |   |           |           | 18        | 6 | 0 | 5.345574  | -1.030932 |
| 61                    | 1 | 0 | 1.441890  | 3.809939  | -0.304217 |   |   |           |           |
| 0.802152              |   |   |           |           | 19        | 6 | 0 | 0.583861  | 2.015191  |
| 62                    | 1 | 0 | 1.625763  | 3.515896  | -1.079885 |   |   |           |           |
| 2.330774              |   |   |           |           | 20        | 6 | 0 | -4.233081 | 0.964997  |
| 63                    | 1 | 0 | -5.772677 | -5.208400 | -0.339224 |   |   |           |           |
| 0.487507              |   |   |           |           | 21        | 6 | 0 | -5.546482 | 0.501102  |
| 64                    | 1 | 0 | -1.352179 | 1.809101  | -0.302769 |   |   |           |           |
| -2.773280             |   |   |           |           | 22        | 6 | 0 | 5.160901  | -3.553570 |
| 65                    | 1 | 0 | -2.404966 | 2.926648  | -0.156375 |   |   |           |           |
| -2.463346             |   |   |           |           | 23        | 6 | 0 | -7.307915 | -1.299204 |
| 66                    | 1 | 0 | -1.213118 | 3.223635  | -0.058521 |   |   |           |           |
| -3.438239             |   |   |           |           | 24        | 6 | 0 | 0.817600  | 3.536262  |
| 67                    | 1 | 0 | -1.455132 | 1.936583  | -1.091498 |   |   |           |           |
| 2.939945              |   |   |           |           | 25        | 6 | 0 | 1.866400  | 1.240280  |
| 68                    | 1 | 0 | -0.147765 | 1.125393  | 2.617992  |   |   |           |           |
| 2.635838              |   |   |           |           | 26        | 6 | 0 | -0.410824 | 2.027281  |
| 69                    | 1 | 0 | -0.101391 | 2.355389  | 1.912922  |   |   |           |           |
| 3.611074              |   |   |           |           | 27        | 6 | 0 | 0.967283  | 1.419219  |
| -----                 |   |   |           |           | -2.445361 |   |   |           |           |
| Compound: <b>10i</b>  |   |   |           |           | 28        | 1 | 0 | 0.437128  | -2.147669 |
| Standard orientation: |   |   |           |           | 0.136314  |   |   |           |           |
| -----                 |   |   |           |           | 29        | 1 | 0 | -1.990354 | -3.002939 |
| Center                |   |   |           |           | 0.381442  |   |   |           |           |
| (Angstroms)           |   |   |           |           | 30        | 1 | 0 | 2.522368  | -2.886294 |
| Number                |   |   |           |           | 0.088828  |   |   |           |           |
| Atomic                |   |   |           |           | 31        | 1 | 0 | -5.062672 | -2.832924 |
| Number                |   |   |           |           | 0.264448  |   |   |           |           |
| Atomic                |   |   |           |           | 32        | 1 | 0 | 5.444321  | 1.135326  |
| Type                  |   |   |           |           | 33        | 1 | 0 | 1.455755  | 2.951103  |
| Coordinates           |   |   |           |           | 34        | 1 | 0 | 6.420392  | -1.156931 |
| X                     |   |   |           |           | 35        | 1 | 0 | -0.481276 | 1.829829  |
| Y                     |   |   |           |           | 36        | 1 | 0 | -3.998880 | 2.011540  |
| Z                     |   |   |           |           | 37        | 1 | 0 | -6.358798 | 1.209774  |
| -----                 |   |   |           |           | 38        | 1 | 0 | 5.874167  | -3.672346 |
| 1                     | 6 | 0 | 1.328540  | 1.303753  | -0.420828 |   |   |           |           |
| 0.087790              |   |   |           |           | 39        | 1 | 0 | 5.710582  | -3.750055 |
| 2                     | 8 | 0 | -1.885439 | 0.252622  | 1.414203  |   |   |           |           |
| -0.149438             |   |   |           |           | 40        | 1 | 0 | 4.400869  | -4.334320 |
| 3                     | 8 | 0 | 2.767598  | 1.562315  | -0.415438 |   |   |           |           |
| -0.144591             |   |   |           |           | 41        | 1 | 0 | -7.813085 | -1.077506 |
| 4                     | 6 | 0 | -3.235484 | 0.018316  | -0.925629 |   |   |           |           |
| -0.151282             |   |   |           |           | 42        | 1 | 0 | -7.868490 | -0.783784 |
| 5                     | 6 | 0 | 1.221875  | -0.237697 | -0.505492 |   |   |           |           |
| 0.067670              |   |   |           |           | 43        | 1 | 0 | -7.395346 | -2.375416 |
| 6                     | 6 | 0 | -1.266654 | -0.963744 | -0.445046 |   |   |           |           |
| 0.072642              |   |   |           |           | 44        | 1 | 0 | 0.416977  | 4.032617  |
| 7                     | 6 | 0 | 2.598335  | -0.725003 | 0.669200  |   |   |           |           |
| -0.019728             |   |   |           |           | 45        | 1 | 0 | 0.319638  | 3.977796  |
| 8                     | 6 | 0 | 0.164253  | -1.093855 | -1.085574 |   |   |           |           |
| 0.104197              |   |   |           |           | 46        | 1 | 0 |           |           |
| 9                     | 6 | 0 | -3.495761 | -1.346785 | -0.050710 |   |   |           |           |
| 0.066037              |   |   |           |           | 47        | 1 | 0 |           |           |
| 10                    | 6 | 0 | 3.435623  | 0.385448  | -1.007048 |   |   |           |           |
| -0.162938             |   |   |           |           | 48        | 1 | 0 |           |           |
| 11                    | 6 | 0 | -2.207120 | -1.958280 | 0.731484  |   |   |           |           |
| 0.204195              |   |   |           |           | 49        | 1 | 0 |           |           |
| 12                    | 6 | 0 | 4.536760  | -2.176048 | 0.120448  |   |   |           |           |
| -0.159412             |   |   |           |           | 50        | 1 | 0 |           |           |
| 13                    | 6 | 0 | 3.156446  | -2.009284 | -0.202011 |   |   |           |           |
| -0.020467             |   |   |           |           | 51        | 1 | 0 |           |           |
| 14                    | 6 | 0 | -4.831257 | -1.783816 | -1.962448 |   |   |           |           |

|                       |             |        |             |           |           |   |   |           |           |
|-----------------------|-------------|--------|-------------|-----------|-----------|---|---|-----------|-----------|
| 46                    | 1           | 0      | 1.885174    | 3.769518  | 1.089742  |   |   |           |           |
| -1.161630             |             |        |             |           | 15        | 6 | 0 | -4.527742 | -1.875271 |
| 47                    | 1           | 0      | 1.516422    | 0.216286  | 1.012939  |   |   |           |           |
| 2.790292              |             |        |             |           | 16        | 1 | 0 | -3.713035 | -2.243207 |
| 48                    | 1           | 0      | 1.738799    | 1.795597  | 1.268322  |   |   |           |           |
| 3.554481              |             |        |             |           | 17        | 6 | 0 | 2.055685  | 2.731980  |
| 49                    | 1           | 0      | 2.936186    | 1.206317  | 1.517453  |   |   |           |           |
| 2.396268              |             |        |             |           | 18        | 1 | 0 | 2.674104  | 2.239895  |
| 50                    | 1           | 0      | -1.026982   | 2.543316  | 2.008258  |   |   |           |           |
| 1.172170              |             |        |             |           | 19        | 6 | 0 | 2.375333  | 4.005376  |
| 51                    | 1           | 0      | -0.481153   | 2.586185  | 1.061072  |   |   |           |           |
| 2.853605              |             |        |             |           | 20        | 6 | 0 | -6.961519 | -0.776910 |
| 52                    | 1           | 0      | -0.848882   | 1.040049  | 0.223031  |   |   |           |           |
| 2.084601              |             |        |             |           | 21        | 1 | 0 | -7.778035 | -0.415330 |
| 53                    | 1           | 0      | 2.029288    | 1.577759  | -0.039724 |   |   |           |           |
| -2.661305             |             |        |             |           | 22        | 6 | 0 | -3.893582 | 2.175663  |
| 54                    | 1           | 0      | 0.388026    | 1.904643  | -2.189911 |   |   |           |           |
| -3.238975             |             |        |             |           | 23        | 1 | 0 | -4.689508 | 2.619902  |
| 55                    | 1           | 0      | 0.763873    | 0.345168  | -2.550704 |   |   |           |           |
| -2.494213             |             |        |             |           | 24        | 6 | 0 | -6.883776 | -2.081162 |
| -----                 |             |        |             |           | 0.684712  |   |   |           |           |
| <b>Dimer 8A</b>       |             |        |             |           | 25        | 1 | 0 | -7.658967 | -2.593307 |
| Standard orientation: |             |        |             |           | 0.724162  |   |   |           |           |
| -----                 |             |        |             |           | 26        | 6 | 0 | -4.257705 | 3.529038  |
| Center                | Atomic      | Atomic | Coordinates |           | 0.589969  |   |   |           |           |
|                       | (Angstroms) |        | X           | Y         | 27        | 1 | 0 | -3.374874 | 3.943680  |
| Number                | Number      | Type   |             |           | 0.493530  |   |   |           |           |
| Z                     |             |        |             |           | 28        | 6 | 0 | 0.178354  | 4.225749  |
| -----                 |             |        |             |           | 0.014326  |   |   |           |           |
| 1                     | 14          | 0      | -4.235519   | 1.925993  | 29        | 1 | 0 | -0.441193 | 4.713349  |
| -0.364934             |             |        |             |           | 30        | 6 | 0 | 1.431310  | 4.725617  |
| 2                     | 8           | 0      | -1.291195   | 2.284631  | 0.314398  |   |   |           |           |
| 0.324811              |             |        |             |           | 31        | 1 | 0 | 1.657523  | 5.573932  |
| 3                     | 8           | 0      | -5.801654   | 1.281199  | 0.008585  |   |   |           |           |
| -0.286376             |             |        |             |           | 32        | 6 | 0 | -5.633452 | -4.060787 |
| 4                     | 6           | 0      | -0.099038   | 2.960959  | 1.637501  |   |   |           |           |
| 0.487510              |             |        |             |           | 33        | 1 | 0 | -5.969317 | -4.670472 |
| 5                     | 6           | 0      | -3.466616   | 0.419240  | 0.976217  |   |   |           |           |
| 0.466646              |             |        |             |           | 34        | 1 | 0 | -6.177029 | -4.114162 |
| 6                     | 6           | 0      | -1.132206   | 1.075846  | 2.427618  |   |   |           |           |
| 0.993147              |             |        |             |           | 35        | 1 | 0 | -4.728207 | -4.291228 |
| 7                     | 6           | 0      | -4.568753   | -0.550579 | 1.855749  |   |   |           |           |
| 0.558396              |             |        |             |           | 36        | 6 | 0 | 3.712625  | 4.613526  |
| 8                     | 6           | 0      | -2.245878   | 0.181008  | 1.397119  |   |   |           |           |
| 0.986714              |             |        |             |           | 37        | 1 | 0 | 3.694322  | 4.947422  |
| 9                     | 1           | 0      | -2.116494   | -0.651088 | 2.296466  |   |   |           |           |
| 1.381862              |             |        |             |           | 38        | 1 | 0 | 3.897204  | 5.334071  |
| 10                    | 6           | 0      | 0.796050    | 2.196464  | 0.791398  |   |   |           |           |
| 1.233210              |             |        |             |           | 39        | 1 | 0 | 4.396946  | 3.944253  |
| 11                    | 6           | 0      | -5.805114   | -0.024379 | 1.317829  |   |   |           |           |
| 0.160295              |             |        |             |           | 40        | 6 | 0 | -5.292340 | 4.503661  |
| 12                    | 6           | 0      | 0.100630    | 0.984630  | 0.026604  |   |   |           |           |
| 1.543970              |             |        |             |           |           |   |   |           |           |
| 13                    | 1           | 0      | 0.434166    | 0.267377  |           |   |   |           |           |
| 2.034044              |             |        |             |           |           |   |   |           |           |
| 14                    | 6           | 0      | -5.677951   | -2.650599 |           |   |   |           |           |

|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
|----|----|---|-----------|-----------|-----------|----|---|---|---------------------|
| 41 | 1  | 0 | -5.122840 | 4.645729  | -1.089527 |    |   |   |                     |
|    |    |   |           |           |           | 68 | 6 | 0 | 4.528024 1.874968   |
|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
| 42 | 1  | 0 | -5.230782 | 5.340631  | -1.012724 |    |   |   |                     |
|    |    |   |           |           |           | 69 | 6 | 0 | -2.055898 -2.731633 |
|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
| 43 | 1  | 0 | -6.172693 | 4.138104  | -1.517814 |    |   |   |                     |
|    |    |   |           |           |           | 70 | 6 | 0 | -2.375546 -4.005028 |
|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
| 44 | 6  | 0 | -3.796245 | 0.844521  | -1.061433 |    |   |   |                     |
|    |    |   |           |           |           | 71 | 6 | 0 | 6.961801 0.776607   |
|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
| 45 | 1  | 0 | -3.007521 | 0.378800  | -0.222816 |    |   |   |                     |
|    |    |   |           |           |           | 72 | 6 | 0 | 3.893865 -2.175966  |
|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
| 46 | 1  | 0 | -3.748318 | 1.004057  | 2.190125  |    |   |   |                     |
|    |    |   |           |           |           | 73 | 6 | 0 | 6.883563 2.081510   |
|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
| 47 | 1  | 0 | -4.570989 | 0.313482  | -0.685073 |    |   |   |                     |
|    |    |   |           |           |           | 74 | 6 | 0 | 4.256762 -3.528643  |
|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
| 48 | 6  | 0 | -2.724486 | 3.083974  | -0.589648 |    |   |   |                     |
|    |    |   |           |           |           | 75 | 6 | 0 | -0.178072 -4.226053 |
|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
| 49 | 1  | 0 | -2.823991 | 3.921636  | -0.014112 |    |   |   |                     |
|    |    |   |           |           |           | 76 | 6 | 0 | -1.431523 -4.725269 |
|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
| 50 | 1  | 0 | -2.708215 | 3.237039  | -0.314759 |    |   |   |                     |
|    |    |   |           |           |           | 77 | 6 | 0 | 5.633734 4.060484   |
|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
| 51 | 1  | 0 | -1.904078 | 2.666370  | -1.637287 |    |   |   |                     |
|    |    |   |           |           |           | 78 | 6 | 0 | -3.712838 -4.613178 |
|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
| 52 | 6  | 0 | -4.497766 | 3.298193  | -1.397480 |    |   |   |                     |
|    |    |   |           |           |           | 79 | 6 | 0 | 5.292622 -4.503964  |
|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
| 53 | 1  | 0 | -5.336108 | 2.847493  | -0.026389 |    |   |   |                     |
|    |    |   |           |           |           | 80 | 6 | 0 | 3.796527 -0.844824  |
|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
| 54 | 1  | 0 | -4.518054 | 4.142038  | 2.924721  |    |   |   |                     |
|    |    |   |           |           |           | 81 | 6 | 0 | 2.724768 -3.084277  |
|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
| 55 | 1  | 0 | -3.789855 | 2.757048  | 2.536016  |    |   |   |                     |
|    |    |   |           |           |           | 82 | 6 | 0 | 4.496823 -3.297798  |
|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
| 56 | 14 | 0 | 4.235801  | -1.926296 | -2.073552 |    |   |   |                     |
|    |    |   |           |           |           | 83 | 1 | 0 | 3.375156 -3.943984  |
|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
| 57 | 8  | 0 | 1.290982  | -2.284283 | -0.493315 |    |   |   |                     |
|    |    |   |           |           |           | 84 | 1 | 0 | 0.441475 -4.713652  |
|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
| 58 | 8  | 0 | 5.801937  | -1.281502 | 0.479060  |    |   |   |                     |
|    |    |   |           |           |           | 85 | 1 | 0 | 2.116281 0.651436   |
|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
| 59 | 6  | 0 | 0.098824  | -2.960611 | -1.382223 |    |   |   |                     |
|    |    |   |           |           |           | 86 | 1 | 0 | -1.657736 -5.573585 |
|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
| 60 | 6  | 0 | 3.466403  | -0.418892 | -0.008946 |    |   |   |                     |
|    |    |   |           |           |           | 87 | 1 | 0 | -0.433884 -0.267681 |
|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
| 61 | 6  | 0 | 1.132488  | -1.076149 | -2.033829 |    |   |   |                     |
|    |    |   |           |           |           | 88 | 1 | 0 | 5.969104 4.670819   |
|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
| 62 | 6  | 0 | 4.569035  | 0.550276  | -0.976578 |    |   |   |                     |
|    |    |   |           |           |           | 89 | 1 | 0 | 6.177311 4.113859   |
|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
| 63 | 6  | 0 | 2.245665  | -0.180660 | -2.427404 |    |   |   |                     |
|    |    |   |           |           |           | 90 | 1 | 0 | 4.728489 4.290925   |
|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
| 64 | 6  | 0 | -0.796263 | -2.196116 | -1.855535 |    |   |   |                     |
|    |    |   |           |           |           | 91 | 1 | 0 | 3.712822 2.243554   |
|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
| 65 | 6  | 0 | 5.805397  | 0.024076  | -1.268683 |    |   |   |                     |
|    |    |   |           |           |           | 92 | 1 | 0 | -3.694535 -4.947074 |
|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
| 66 | 6  | 0 | -0.100843 | -0.984282 | -2.296827 |    |   |   |                     |
|    |    |   |           |           |           | 93 | 1 | 0 | -3.897417 -5.333723 |
|    |    |   |           |           |           |    |   |   |                     |
| 67 | 6  | 0 | 5.678233  | 2.650296  | -0.791759 |    |   |   |                     |

|           |   |   |           |           |           |   |   |           |           |
|-----------|---|---|-----------|-----------|-----------|---|---|-----------|-----------|
| 94        | 1 | 0 | -4.396663 | -3.944556 | 7         | 6 | 0 | -0.627784 | -2.620440 |
| -1.317615 |   |   |           |           | 0.866168  |   |   |           |           |
| 95        | 1 | 0 | -2.674552 | -2.240151 | 8         | 6 | 0 | 1.147655  | -0.939912 |
| -2.007362 |   |   |           |           | 1.237736  |   |   |           |           |
| 96        | 1 | 0 | 5.123122  | -4.646032 | 9         | 1 | 0 | 0.510239  | -0.453431 |
| 0.907925  |   |   |           |           | 1.709225  |   |   |           |           |
| 97        | 1 | 0 | 5.230569  | -5.340283 | 10        | 6 | 0 | 4.311709  | 0.890108  |
| -0.493256 |   |   |           |           | 1.111490  |   |   |           |           |
| 98        | 1 | 0 | 6.172480  | -4.137756 | 11        | 6 | 0 | -0.886229 | -3.756548 |
| -0.140299 |   |   |           |           | 0.087434  |   |   |           |           |
| 99        | 1 | 0 | 7.777822  | 0.415678  | 12        | 6 | 0 | 2.936149  | 0.846820  |
| 0.039363  |   |   |           |           | 1.504789  |   |   |           |           |
| 100       | 1 | 0 | 3.007803  | -0.379103 | 13        | 1 | 0 | 2.466586  | 1.519478  |
| 2.637655  |   |   |           |           | 1.944006  |   |   |           |           |
| 101       | 1 | 0 | 3.748105  | -1.003709 | 14        | 6 | 0 | -2.948945 | -2.641779 |
| 3.869591  |   |   |           |           | 1.597257  |   |   |           |           |
| 102       | 1 | 0 | 4.571272  | -0.313785 | 15        | 6 | 0 | -1.677068 | -2.083528 |
| 2.727992  |   |   |           |           | 1.623684  |   |   |           |           |
| 103       | 1 | 0 | 4.689791  | -2.620205 | 16        | 1 | 0 | -1.518397 | -1.337751 |
| 2.550918  |   |   |           |           | 2.155646  |   |   |           |           |
| 104       | 1 | 0 | 2.823047  | -3.921242 | 17        | 6 | 0 | 5.348129  | 1.825226  |
| 2.078102  |   |   |           |           | 1.186588  |   |   |           |           |
| 105       | 1 | 0 | 2.708001  | -3.236691 | 18        | 1 | 0 | 5.208291  | 2.647544  |
| 3.483544  |   |   |           |           | 1.598557  |   |   |           |           |
| 106       | 1 | 0 | 1.903865  | -2.666022 | 19        | 6 | 0 | 6.588166  | 1.515829  |
| 2.264676  |   |   |           |           | 0.640165  |   |   |           |           |
| 107       | 1 | 0 | 7.659249  | 2.593004  | 20        | 6 | 0 | -2.141026 | -4.332283 |
| -0.723948 |   |   |           |           | 0.048416  |   |   |           |           |
| 108       | 1 | 0 | 5.336390  | -2.847796 | 21        | 1 | 0 | -2.302244 | -5.084147 |
| -2.195288 |   |   |           |           | 0.038376  |   |   |           |           |
| 109       | 1 | 0 | 4.518336  | -4.142341 | 22        | 6 | 0 | -3.156370 | -3.769573 |
| -2.529558 |   |   |           |           | 0.805186  |   |   |           |           |
| 110       | 1 | 0 | 3.789408  | -2.757305 | 23        | 1 | 0 | -4.001706 | -4.156621 |
| -2.431216 |   |   |           |           | 0.785897  |   |   |           |           |
|           |   |   |           |           | 26        | 6 | 0 | 2.316148  | -2.891259 |
|           |   |   |           |           | -1.962425 |   |   |           |           |
|           |   |   |           |           | 27        | 1 | 0 | 3.184844  | -2.470352 |
|           |   |   |           |           | -1.792641 |   |   |           |           |
|           |   |   |           |           | 28        | 6 | 0 | 5.777765  | -0.681327 |
|           |   |   |           |           | -0.057483 |   |   |           |           |
|           |   |   |           |           | 29        | 1 | 0 | 5.914789  | -1.505646 |
|           |   |   |           |           | -0.465568 |   |   |           |           |
|           |   |   |           |           | 30        | 6 | 0 | 6.779690  | 0.266226  |
|           |   |   |           |           | 0.032497  |   |   |           |           |
|           |   |   |           |           | 31        | 1 | 0 | 7.614747  | 0.066926  |
|           |   |   |           |           | -0.324283 |   |   |           |           |
|           |   |   |           |           | 32        | 6 | 0 | -4.090420 | -2.020047 |
|           |   |   |           |           | 2.372585  |   |   |           |           |
|           |   |   |           |           | 33        | 1 | 0 | -4.453828 | -2.668638 |
|           |   |   |           |           | 2.980106  |   |   |           |           |
|           |   |   |           |           | 34        | 1 | 0 | -4.774481 | -1.735406 |
|           |   |   |           |           | 1.761316  |   |   |           |           |
|           |   |   |           |           | 35        | 1 | 0 | -3.767692 | -1.263628 |
|           |   |   |           |           | 2.866429  |   |   |           |           |
|           |   |   |           |           | 36        | 6 | 0 | 7.701896  | 2.530506  |
|           |   |   |           |           | 0.674232  |   |   |           |           |
|           |   |   |           |           | 37        | 1 | 0 | 7.564688  | 3.178273  |
|           |   |   |           |           | -0.020187 |   |   |           |           |
|           |   |   |           |           | 38        | 1 | 0 | 8.541836  | 2.087662  |

-----

**Dimer 8B**

Standard orientation:

-----

| Center<br>(Angstroms) | Atomic<br>Number | Atomic<br>Type | Coordinates<br>X Y Z |           |
|-----------------------|------------------|----------------|----------------------|-----------|
| 1                     | 14               | 0              | 1.618133             | -3.428140 |
| -0.317245             |                  |                |                      |           |
| 2                     | 8                | 0              | 3.426043             | -1.115932 |
| 0.494278              |                  |                |                      |           |
| 3                     | 8                | 0              | 0.174747             | -4.257584 |
| -0.638758             |                  |                |                      |           |
| 4                     | 6                | 0              | 4.563315             | -0.333794 |
| 0.494675              |                  |                |                      |           |
| 5                     | 6                | 0              | 0.751678             | -2.126748 |
| 0.735691              |                  |                |                      |           |
| 6                     | 6                | 0              | 2.445118             | -0.353824 |
| 1.118847              |                  |                |                      |           |

|           |    |   |           |           |           |   |   |           |           |
|-----------|----|---|-----------|-----------|-----------|---|---|-----------|-----------|
| 0.538059  |    |   |           |           | 70        | 6 | 0 | -6.588144 | -1.516259 |
| 39        | 1  | 0 | 7.706213  | 2.971631  | -0.640573 |   |   |           |           |
| 1.527401  |    |   |           |           | 71        | 6 | 0 | 2.141381  | 4.332611  |
| 40        | 6  | 0 | 2.551728  | -4.084771 | -0.047678 |   |   |           |           |
| -2.888584 |    |   |           |           | 72        | 6 | 0 | -2.714697 | 4.665510  |
| 41        | 1  | 0 | 3.119136  | -4.723186 | -0.564772 |   |   |           |           |
| -2.450027 |    |   |           |           | 73        | 6 | 0 | 3.156392  | 3.769143  |
| 42        | 1  | 0 | 2.974382  | -3.784357 | -0.805594 |   |   |           |           |
| -3.696575 |    |   |           |           | 74        | 6 | 0 | -2.316126 | 2.890829  |
| 43        | 1  | 0 | 1.711204  | -4.496881 | 1.962017  |   |   |           |           |
| -3.101146 |    |   |           |           | 75        | 6 | 0 | -5.778100 | 0.681728  |
| 44        | 6  | 0 | 2.161096  | -5.016833 | 0.057501  |   |   |           |           |
| 1.940011  |    |   |           |           | 76        | 6 | 0 | -6.779668 | -0.266657 |
| 45        | 1  | 0 | 2.224963  | -4.250798 | -0.032905 |   |   |           |           |
| 2.514903  |    |   |           |           | 77        | 6 | 0 | 4.090775  | 2.020375  |
| 46        | 1  | 0 | 2.668922  | -5.741093 | -2.371847 |   |   |           |           |
| 2.313074  |    |   |           |           | 78        | 6 | 0 | -7.701874 | -2.530936 |
| 47        | 1  | 0 | 1.241705  | -5.279108 | -0.674641 |   |   |           |           |
| 1.857147  |    |   |           |           | 79        | 6 | 0 | -2.552063 | 4.085172  |
| 48        | 6  | 0 | 4.193344  | -4.320218 | 2.888602  |   |   |           |           |
| 0.636323  |    |   |           |           | 80        | 6 | 0 | -2.161431 | 5.017233  |
| 49        | 1  | 0 | 4.519327  | -4.125819 | -1.939993 |   |   |           |           |
| -0.245327 |    |   |           |           | 81        | 6 | 0 | -4.193679 | 4.320619  |
| 50        | 1  | 0 | 4.678100  | -5.065328 | -0.636305 |   |   |           |           |
| 1.000215  |    |   |           |           | 82        | 6 | 0 | -1.429589 | 1.858254  |
| 51        | 1  | 0 | 4.315918  | -3.553029 | 2.640788  |   |   |           |           |
| 1.199504  |    |   |           |           | 83        | 1 | 0 | -3.185179 | 2.470753  |
| 52        | 6  | 0 | 1.429610  | -1.858684 | 1.792660  |   |   |           |           |
| -2.641197 |    |   |           |           | 84        | 1 | 0 | -5.915125 | 1.506046  |
| 53        | 1  | 0 | 0.554370  | -2.228219 | 0.465586  |   |   |           |           |
| -2.775880 |    |   |           |           | 85        | 1 | 0 | -0.510217 | 0.453001  |
| 54        | 1  | 0 | 1.809979  | -1.617732 | -1.709634 |   |   |           |           |
| -3.488305 |    |   |           |           | 86        | 1 | 0 | -7.614726 | -0.067356 |
| 55        | 1  | 0 | 1.364194  | -1.078247 | 0.323874  |   |   |           |           |
| -2.085366 |    |   |           |           | 87        | 1 | 0 | -2.466921 | -1.519077 |
| 56        | 14 | 0 | -1.617778 | 3.428468  | -1.943988 |   |   |           |           |
| 0.317983  |    |   |           |           | 88        | 1 | 0 | 4.454540  | 2.668134  |
| 57        | 8  | 0 | -3.426021 | 1.115502  | -2.979795 |   |   |           |           |
| -0.494686 |    |   |           |           | 89        | 1 | 0 | 4.774146  | 1.735806  |
| 58        | 8  | 0 | -0.175082 | 4.257985  | -1.761298 |   |   |           |           |
| 0.638776  |    |   |           |           | 90        | 1 | 0 | 3.767357  | 1.264028  |
| 59        | 6  | 0 | -4.563293 | 0.333363  | -2.866411 |   |   |           |           |
| -0.495083 |    |   |           |           | 91        | 1 | 0 | 1.519109  | 1.337248  |
| 60        | 6  | 0 | -0.750966 | 2.126244  | -2.155335 |   |   |           |           |
| -0.735379 |    |   |           |           | 92        | 1 | 0 | -7.564666 | -3.178703 |
| 61        | 6  | 0 | -2.445453 | 0.354225  | 0.019778  |   |   |           |           |
| -1.118829 |    |   |           |           | 93        | 1 | 0 | -8.541814 | -2.088092 |
| 62        | 6  | 0 | 0.628139  | 2.620768  | -0.538467 |   |   |           |           |
| -0.865430 |    |   |           |           | 94        | 1 | 0 | -7.706548 | -2.971231 |
| 63        | 6  | 0 | -1.146943 | 0.939409  | -1.527383 |   |   |           |           |
| -1.237424 |    |   |           |           | 95        | 1 | 0 | -5.208626 | -2.647144 |
| 64        | 6  | 0 | -4.311688 | -0.890538 | -1.598538 |   |   |           |           |
| -1.111899 |    |   |           |           | 96        | 1 | 0 | -3.119472 | 4.723587  |
| 65        | 6  | 0 | 0.885894  | 3.756949  | 2.450045  |   |   |           |           |
| -0.087416 |    |   |           |           | 97        | 1 | 0 | -2.973670 | 3.783853  |
| 66        | 6  | 0 | -2.936128 | -0.847250 | 3.696887  |   |   |           |           |
| -1.505197 |    |   |           |           | 98        | 1 | 0 | -1.711182 | 4.496451  |
| 67        | 6  | 0 | 2.948609  | 2.642179  | 3.100738  |   |   |           |           |
| -1.597239 |    |   |           |           | 99        | 1 | 0 | 2.302266  | 5.083717  |
| 68        | 6  | 0 | 1.676732  | 2.083929  | 0.475758  |   |   |           |           |
| -1.623666 |    |   |           |           | 100       | 1 | 0 | -2.225298 | 4.251199  |
| 69        | 6  | 0 | -5.348107 | -1.825656 | -2.514885 |   |   |           |           |
| -1.186996 |    |   |           |           | 101       | 1 | 0 | -2.668900 | 5.740663  |

|                       |        |        |             |           |           |   |   |           |           |
|-----------------------|--------|--------|-------------|-----------|-----------|---|---|-----------|-----------|
| -2.313483             |        |        |             |           | 18        | 6 | 0 | 2.421229  | -0.283188 |
| 102                   | 1      | 0      | -1.241350   | 5.279436  | 1.562982  |   |   |           |           |
| -1.856409             |        |        |             |           | 19        | 1 | 0 | 2.129791  | 0.573774  |
| 103                   | 1      | 0      | -2.660642   | 5.490728  | 1.777864  |   |   |           |           |
| -0.038358             |        |        |             |           | 20        | 6 | 0 | 5.029196  | -0.109187 |
| 104                   | 1      | 0      | -4.519305   | 4.125389  | 1.528343  |   |   |           |           |
| 0.244918              |        |        |             |           | 21        | 1 | 0 | 5.092802  | 0.791456  |
| 105                   | 1      | 0      | -4.678078   | 5.064898  | 1.750861  |   |   |           |           |
| -1.000624             |        |        |             |           | 22        | 6 | 0 | 0.613215  | -5.480287 |
| 106                   | 1      | 0      | -4.315897   | 3.552599  | 0.839532  |   |   |           |           |
| -1.199912             |        |        |             |           | 23        | 1 | 0 | 1.544304  | -5.287173 |
| 107                   | 1      | 0      | 4.002061    | 4.156948  | 1.076192  |   |   |           |           |
| -0.785159             |        |        |             |           | 24        | 6 | 0 | 7.496961  | -0.176680 |
| 108                   | 1      | 0      | -0.554015   | 2.228546  | 1.331267  |   |   |           |           |
| 2.776619              |        |        |             |           | 25        | 6 | 0 | 6.073502  | -2.213239 |
| 109                   | 1      | 0      | -1.810314   | 1.618133  | 0.977368  |   |   |           |           |
| 3.488323              |        |        |             |           | 26        | 1 | 0 | 6.850465  | -2.703930 |
| 110                   | 1      | 0      | -1.364530   | 1.078647  | 0.833689  |   |   |           |           |
| 2.085384              |        |        |             |           | 27        | 6 | 0 | -5.105842 | -0.625587 |
| -----                 |        |        |             |           | 1.903965  |   |   |           |           |
|                       |        |        |             |           | 28        | 6 | 0 | -4.726482 | -2.677856 |
| <b>Dimer 10dA</b>     |        |        |             |           | 0.489590  |   |   |           |           |
| Standard orientation: |        |        |             |           | 29        | 1 | 0 | -5.647508 | -2.745588 |
| -----                 |        |        |             |           | 0.380574  |   |   |           |           |
| Center                | Atomic | Atomic | Coordinates |           | 30        | 6 | 0 | -3.908690 | -3.627454 |
| (Angstroms)           |        |        |             |           | -0.104703 |   |   |           |           |
| Number                | Number | Type   | X           | Y         | 31        | 1 | 0 | -4.276737 | -4.328321 |
| Z                     |        |        |             |           | -0.592882 |   |   |           |           |
| -----                 |        |        |             |           | 32        | 6 | 0 | 4.846493  | -2.849567 |
| 1                     | 14     | 0      | -0.040986   | -4.051463 | 0.886591  |   |   |           |           |
| -0.160679             |        |        |             |           | 33        | 1 | 0 | 4.780316  | -3.754408 |
| 2                     | 8      | 0      | 2.407188    | -2.482232 | 0.683276  |   |   |           |           |
| 1.030384              |        |        |             |           | 34        | 6 | 0 | 8.967029  | 1.469801  |
| 3                     | 8      | 0      | -1.651444   | -4.414091 | 2.302382  |   |   |           |           |
| -0.516905             |        |        |             |           | 35        | 1 | 0 | 9.121794  | 2.130831  |
| 4                     | 6      | 0      | -0.504695   | -2.483551 | 2.938096  |   |   |           |           |
| 0.768046              |        |        |             |           | 36        | 6 | 0 | 0.798771  | -3.847045 |
| 5                     | 6      | 0      | -1.982023   | -2.457926 | -1.825860 |   |   |           |           |
| 0.763174              |        |        |             |           | 37        | 1 | 0 | 0.446258  | -4.563317 |
| 6                     | 6      | 0      | 3.782700    | -0.718045 | -2.393854 |   |   |           |           |
| 1.445022              |        |        |             |           | 38        | 6 | 0 | 8.509221  | -0.502823 |
| 7                     | 6      | 0      | -2.532570   | -3.515262 | 0.432243  |   |   |           |           |
| 0.040830              |        |        |             |           | 39        | 1 | 0 | 8.361094  | -1.167586 |
| 8                     | 6      | 0      | 3.724449    | -2.073941 | -0.201471 |   |   |           |           |
| 1.112463              |        |        |             |           | 40        | 6 | 0 | -6.392504 | -0.960898 |
| 9                     | 6      | 0      | 1.644899    | -1.353444 | 2.314566  |   |   |           |           |
| 1.300925              |        |        |             |           | 41        | 1 | 0 | -6.698294 | -1.830198 |
| 10                    | 6      | 0      | -4.211757   | -1.620047 | 2.189875  |   |   |           |           |
| 1.249210              |        |        |             |           | 42        | 6 | 0 | 9.961083  | 1.130553  |
| 11                    | 6      | 0      | 6.173189    | -0.838968 | 1.409824  |   |   |           |           |
| 1.283198              |        |        |             |           | 43        | 1 | 0 | 10.783437 | 1.564073  |
| 12                    | 6      | 0      | -2.830873   | -1.534911 | 1.440602  |   |   |           |           |
| 1.373429              |        |        |             |           | 44        | 6 | 0 | -4.686686 | 0.683523  |
| 13                    | 1      | 0      | -2.462608   | -0.845043 | 2.126333  |   |   |           |           |
| 1.877355              |        |        |             |           | 45        | 1 | 0 | -3.832654 | 0.941013  |
| 14                    | 6      | 0      | 7.743975    | 0.832746  | 1.863389  |   |   |           |           |
| 2.259624              |        |        |             |           | 46        | 6 | 0 | -6.793126 | 1.268964  |
| 15                    | 1      | 0      | 7.075516    | 1.081154  | 3.118979  |   |   |           |           |
| 2.857452              |        |        |             |           | 47        | 1 | 0 | -7.352015 | 1.896692  |
| 16                    | 6      | 0      | 0.217458    | -1.456332 | 3.516165  |   |   |           |           |
| 1.257095              |        |        |             |           | 48        | 6 | 0 | 9.734585  | 0.145507  |
| 17                    | 1      | 0      | -0.262147   | -0.738487 | 0.465382  |   |   |           |           |
| 1.602843              |        |        |             |           | 49        | 1 | 0 | 10.399483 | -0.079752 |

|           |    |   |           |           |           |   |   |           |           |
|-----------|----|---|-----------|-----------|-----------|---|---|-----------|-----------|
| -0.144423 |    |   |           |           | 81        | 6 | 0 | 2.830553  | 1.534560  |
| 50        | 6  | 0 | 0.586867  | -6.769430 | -1.373715 |   |   |           |           |
| 0.024672  |    |   |           |           | 82        | 6 | 0 | -7.744295 | -0.833096 |
| 51        | 1  | 0 | -0.303076 | -6.922797 | -2.259911 |   |   |           |           |
| -0.303864 |    |   |           |           | 83        | 6 | 0 | -0.217188 | 1.456787  |
| 52        | 1  | 0 | 1.193683  | -6.694066 | -1.257335 |   |   |           |           |
| -0.714722 |    |   |           |           | 84        | 6 | 0 | -2.421101 | 0.282462  |
| 53        | 1  | 0 | 0.855015  | -7.505328 | -1.562458 |   |   |           |           |
| 0.580090  |    |   |           |           | 85        | 6 | 0 | -5.029516 | 0.108836  |
| 54        | 6  | 0 | -7.228731 | -0.023690 | -1.528630 |   |   |           |           |
| 2.905920  |    |   |           |           | 86        | 6 | 0 | -0.613535 | 5.479937  |
| 55        | 1  | 0 | -8.089531 | -0.268344 | -0.839819 |   |   |           |           |
| 3.161285  |    |   |           |           | 87        | 6 | 0 | -7.497504 | 0.176412  |
| 56        | 6  | 0 | 2.313017  | -3.995274 | -1.330160 |   |   |           |           |
| -1.862370 |    |   |           |           | 88        | 6 | 0 | -6.073232 | 2.213694  |
| 57        | 1  | 0 | 2.716225  | -3.305429 | -0.977608 |   |   |           |           |
| -1.328460 |    |   |           |           | 89        | 6 | 0 | 5.106112  | 0.626042  |
| 58        | 1  | 0 | 2.558218  | -4.855106 | -1.904205 |   |   |           |           |
| -1.510628 |    |   |           |           | 90        | 6 | 0 | 4.726162  | 2.677506  |
| 59        | 1  | 0 | 2.619656  | -3.921313 | -0.489876 |   |   |           |           |
| -2.768092 |    |   |           |           | 91        | 6 | 0 | 3.908960  | 3.627909  |
| 60        | 6  | 0 | -5.521434 | 1.610079  | 0.104463  |   |   |           |           |
| 2.732898  |    |   |           |           | 92        | 6 | 0 | -4.846365 | 2.848841  |
| 61        | 1  | 0 | -5.216138 | 2.475833  | -0.886066 |   |   |           |           |
| 2.882108  |    |   |           |           | 93        | 6 | 0 | -8.966759 | -1.469346 |
| 62        | 6  | 0 | -0.192936 | -5.637460 | -2.302622 |   |   |           |           |
| 2.144344  |    |   |           |           | 94        | 6 | 0 | -0.799091 | 3.846695  |
| 63        | 1  | 0 | -0.121632 | -4.832825 | 1.825573  |   |   |           |           |
| 2.662115  |    |   |           |           | 95        | 6 | 0 | -8.508951 | 0.503278  |
| 64        | 1  | 0 | -1.114235 | -5.800774 | -0.432483 |   |   |           |           |
| 1.933320  |    |   |           |           | 96        | 6 | 0 | 6.392774  | 0.961353  |
| 65        | 1  | 0 | 0.157209  | -6.376994 | -2.314806 |   |   |           |           |
| 2.647826  |    |   |           |           | 97        | 6 | 0 | -9.962074 | -1.130447 |
| 66        | 6  | 0 | 0.362576  | -2.541785 | -1.409528 |   |   |           |           |
| -2.484769 |    |   |           |           | 98        | 6 | 0 | 4.687405  | -0.683443 |
| 67        | 1  | 0 | -0.595185 | -2.517427 | -2.125761 |   |   |           |           |
| -2.541967 |    |   |           |           | 99        | 6 | 0 | 6.792725  | -1.268051 |
| 68        | 1  | 0 | 0.670846  | -1.799359 | -3.118636 |   |   |           |           |
| -1.959113 |    |   |           |           | 100       | 6 | 0 | -9.733866 | -0.145427 |
| 69        | 1  | 0 | 0.736298  | -2.485889 | -0.464810 |   |   |           |           |
| -3.369362 |    |   |           |           | 101       | 6 | 0 | -0.586597 | 6.769885  |
| 70        | 14 | 0 | 0.041256  | 4.051918  | -0.024912 |   |   |           |           |
| 0.160440  |    |   |           |           | 102       | 6 | 0 | 7.228411  | 0.023339  |
| 71        | 8  | 0 | -2.407060 | 2.481506  | -2.906207 |   |   |           |           |
| -1.029859 |    |   |           |           | 103       | 6 | 0 | -2.313337 | 3.994923  |
| 72        | 8  | 0 | 1.651714  | 4.414546  | 1.862083  |   |   |           |           |
| 0.516666  |    |   |           |           | 104       | 6 | 0 | 5.521704  | -1.609624 |
| 73        | 6  | 0 | 0.504965  | 2.484006  | -2.733137 |   |   |           |           |
| -0.768285 |    |   |           |           | 105       | 6 | 0 | 0.191944  | 5.637567  |
| 74        | 6  | 0 | 1.982293  | 2.458381  | -2.144048 |   |   |           |           |
| -0.763414 |    |   |           |           | 106       | 6 | 0 | -0.362895 | 2.541435  |
| 75        | 6  | 0 | -3.782430 | 0.718500  | 2.484482  |   |   |           |           |
| -1.445262 |    |   |           |           | 107       | 1 | 0 | -6.850195 | 2.704385  |
| 76        | 6  | 0 | 2.532698  | 3.514536  | -0.833928 |   |   |           |           |
| -0.040306 |    |   |           |           | 108       | 1 | 0 | 5.647778  | 2.746043  |
| 77        | 6  | 0 | -3.724769 | 2.073590  | -0.380814 |   |   |           |           |
| -1.112749 |    |   |           |           | 109       | 1 | 0 | 4.276417  | 4.327970  |
| 78        | 6  | 0 | -1.645218 | 1.353093  | 0.592595  |   |   |           |           |
| -1.301211 |    |   |           |           | 110       | 1 | 0 | -4.780635 | 3.754057  |
| 79        | 6  | 0 | 4.211886  | 1.619321  | -0.683563 |   |   |           |           |
| -1.248686 |    |   |           |           | 111       | 1 | 0 | -9.122114 | -2.131182 |
| 80        | 6  | 0 | -6.173060 | 0.838242  | -2.938383 |   |   |           |           |
| -1.282673 |    |   |           |           | 112       | 1 | 0 | -0.445540 | 4.563397  |

|                       |        |        |             |           |           |    |   |           |           |
|-----------------------|--------|--------|-------------|-----------|-----------|----|---|-----------|-----------|
| 2.394425              |        |        |             |           | 1         | 14 | 0 | -2.233885 | 3.908019  |
| 113                   | 1      | 0      | -8.360375   | 1.167666  | -0.090488 |    |   |           |           |
| 0.202043              |        |        |             |           | 2         | 8  | 0 | 0.455019  | 2.333754  |
| 114                   | 1      | 0      | 6.698564    | 1.830653  | 0.313504  |    |   |           |           |
| -2.190115             |        |        |             |           | 3         | 8  | 0 | -3.896171 | 4.208508  |
| 115                   | 1      | 0      | 3.832783    | -0.941739 | -0.075233 |    |   |           |           |
| -1.862865             |        |        |             |           | 4         | 6  | 0 | -2.447250 | 2.186055  |
| 116                   | 1      | 0      | 7.351024    | -1.896586 | 0.634294  |    |   |           |           |
| -3.515869             |        |        |             |           | 5         | 6  | 0 | -3.907801 | 1.992848  |
| 117                   | 1      | 0      | -10.783167  | -1.563617 | 0.740547  |    |   |           |           |
| -1.440842             |        |        |             |           | 6         | 6  | 0 | 2.054341  | 1.132535  |
| 118                   | 1      | 0      | -10.399885  | 0.080664  | 1.397736  |    |   |           |           |
| 0.144766              |        |        |             |           | 7         | 6  | 0 | -4.626216 | 3.125274  |
| 119                   | 1      | 0      | 2.462288    | 0.844692  | 0.359488  |    |   |           |           |
| -1.877641             |        |        |             |           | 8         | 6  | 0 | 1.813982  | 2.189654  |
| 120                   | 1      | 0      | 0.302084    | 6.922904  | 0.516163  |    |   |           |           |
| 0.304160              |        |        |             |           | 9         | 6  | 0 | -0.148160 | 1.358689  |
| 121                   | 1      | 0      | -1.193413   | 6.694521  | 1.096301  |    |   |           |           |
| 0.714482              |        |        |             |           | 10        | 6  | 0 | -5.986388 | 0.837347  |
| 122                   | 1      | 0      | -0.855335   | 7.504977  | 1.246626  |    |   |           |           |
| -0.580377             |        |        |             |           | 11        | 6  | 0 | 4.397959  | 1.626914  |
| 123                   | 1      | 0      | -7.075836   | -1.081505 | 1.262501  |    |   |           |           |
| -2.857738             |        |        |             |           | 12        | 6  | 0 | -4.599584 | 0.857388  |
| 124                   | 1      | 0      | 8.089800    | 0.268799  | 1.161354  |    |   |           |           |
| -3.161525             |        |        |             |           | 13        | 1  | 0 | -4.120505 | 0.094196  |
| 125                   | 1      | 0      | 0.262417    | 0.738942  | 1.391288  |    |   |           |           |
| -1.603083             |        |        |             |           | 14        | 6  | 0 | 6.216243  | 0.055472  |
| 126                   | 1      | 0      | -2.716626   | 3.306342  | 1.925688  |    |   |           |           |
| 1.328803              |        |        |             |           | 15        | 1  | 0 | 5.622704  | -0.650892 |
| 127                   | 1      | 0      | -2.558090   | 4.854380  | 1.803667  |    |   |           |           |
| 1.511153              |        |        |             |           | 16        | 6  | 0 | -1.577529 | 1.278800  |
| 128                   | 1      | 0      | -2.620647   | 3.921420  | 1.121120  |    |   |           |           |
| 2.768388              |        |        |             |           | 17        | 1  | 0 | -1.945460 | 0.521224  |
| 129                   | 1      | 0      | -2.130111   | -0.574125 | 1.516059  |    |   |           |           |
| -1.778151             |        |        |             |           | 18        | 6  | 0 | 0.764712  | 0.614788  |
| 130                   | 1      | 0      | 5.216185    | -2.475295 | 1.751871  |    |   |           |           |
| -2.880953             |        |        |             |           | 19        | 1  | 0 | 0.591697  | -0.097447 |
| 131                   | 1      | 0      | -5.092673   | -0.792182 | 2.324829  |    |   |           |           |
| -1.750336             |        |        |             |           | 20        | 6  | 0 | 3.367095  | 0.860603  |
| 132                   | 1      | 0      | 0.121760    | 4.832098  | 1.763979  |    |   |           |           |
| -2.661591             |        |        |             |           | 21        | 1  | 0 | 3.551540  | 0.160191  |
| 133                   | 1      | 0      | 1.114953    | 5.800854  | 2.347178  |    |   |           |           |
| -1.932748             |        |        |             |           | 22        | 6  | 0 | -1.690945 | 4.031571  |
| 134                   | 1      | 0      | -0.156491   | 6.377073  | -1.867173 |    |   |           |           |
| -2.647255             |        |        |             |           | 23        | 1  | 0 | -0.730125 | 3.843274  |
| 135                   | 1      | 0      | -1.544624   | 5.286823  | -1.907114 |    |   |           |           |
| -1.076478             |        |        |             |           | 24        | 6  | 0 | 5.791336  | 1.361167  |
| 136                   | 1      | 0      | 0.595455    | 2.517882  | 1.688165  |    |   |           |           |
| 2.541728              |        |        |             |           | 25        | 6  | 0 | 4.116551  | 2.668041  |
| 137                   | 1      | 0      | -0.670576   | 1.799814  | 0.351787  |    |   |           |           |
| 1.958873              |        |        |             |           | 26        | 1  | 0 | 4.818298  | 3.167727  |
| 138                   | 1      | 0      | -0.736028   | 2.486344  | 0.002320  |    |   |           |           |
| 3.369122              |        |        |             |           | 27        | 6  | 0 | -6.711164 | -0.381672 |
| -----                 |        |        |             |           | 1.699673  |    |   |           |           |
|                       |        |        |             |           | 28        | 6  | 0 | -6.670883 | 2.003485  |
| <b>Dimer 10dB</b>     |        |        |             |           | 0.883839  |    |   |           |           |
| Standard orientation: |        |        |             |           | 29        | 1  | 0 | -7.598554 | 2.017215  |
| -----                 |        |        |             |           | 0.947074  |    |   |           |           |
| Center                | Atomic | Atomic | Coordinates |           | 30        | 6  | 0 | -6.011992 | 3.138035  |
| (Angstroms)           |        |        |             |           | 0.433993  |    |   |           |           |
| Number                | Number | Type   | X           | Y         | 31        | 1  | 0 | -6.492045 | 3.895899  |
| Z                     |        |        |             |           | 0.187456  |    |   |           |           |
| -----                 |        |        |             |           | 32        | 6  | 0 | 2.818906  | 2.964877  |

|           |   |   |           |           |           |    |   |           |           |
|-----------|---|---|-----------|-----------|-----------|----|---|-----------|-----------|
| -0.032247 |   |   |           |           | 64        | 1  | 0 | -3.369559 | 3.134352  |
| 33        | 1 | 0 | 2.632661  | 3.652108  | -2.679835 |    |   |           |           |
| -0.630143 |   |   |           |           | 65        | 1  | 0 | -2.131878 | 3.059403  |
| 34        | 6 | 0 | 7.506939  | -0.203926 | -3.639860 |    |   |           |           |
| 2.339253  |   |   |           |           | 66        | 6  | 0 | -1.805587 | 4.924647  |
| 35        | 1 | 0 | 7.779613  | -1.081641 | 2.483693  |    |   |           |           |
| 2.479389  |   |   |           |           | 67        | 1  | 0 | -2.755804 | 4.838602  |
| 36        | 6 | 0 | -1.486125 | 5.221213  | 2.592433  |    |   |           |           |
| 1.022295  |   |   |           |           | 68        | 1  | 0 | -1.377844 | 4.105393  |
| 37        | 1 | 0 | -1.957346 | 6.053437  | 2.745227  |    |   |           |           |
| 0.809500  |   |   |           |           | 69        | 1  | 0 | -1.486542 | 5.644570  |
| 38        | 6 | 0 | 6.697177  | 2.395782  | 3.037194  |    |   |           |           |
| 1.907947  |   |   |           |           | 70        | 14 | 0 | 2.234465  | -3.908287 |
| 39        | 1 | 0 | 6.430314  | 3.275286  | 0.090489  |    |   |           |           |
| 1.764065  |   |   |           |           | 71        | 8  | 0 | -0.455123 | -2.333583 |
| 40        | 6 | 0 | -7.999609 | -0.669931 | -0.314085 |    |   |           |           |
| 1.259700  |   |   |           |           | 72        | 8  | 0 | 3.896298  | -4.208405 |
| 41        | 1 | 0 | -8.413484 | -0.096263 | 0.076045  |    |   |           |           |
| 0.655939  |   |   |           |           | 73        | 6  | 0 | 2.447377  | -2.185952 |
| 42        | 6 | 0 | 8.393153  | 0.831377  | -0.633482 |    |   |           |           |
| 2.546534  |   |   |           |           | 74        | 6  | 0 | 3.908380  | -1.993116 |
| 43        | 1 | 0 | 9.261882  | 0.652173  | -0.740546 |    |   |           |           |
| 2.827266  |   |   |           |           | 75        | 6  | 0 | -2.054213 | -1.132432 |
| 44        | 6 | 0 | -6.126385 | -1.278478 | -1.396924 |    |   |           |           |
| 2.590138  |   |   |           |           | 76        | 6  | 0 | 4.626113  | -3.125103 |
| 45        | 1 | 0 | -5.266697 | -1.115133 | -0.360069 |    |   |           |           |
| 2.904887  |   |   |           |           | 77        | 6  | 0 | -1.814538 | -2.189111 |
| 46        | 6 | 0 | -8.079459 | -2.675130 | -0.515934 |    |   |           |           |
| 2.583582  |   |   |           |           | 78        | 6  | 0 | 0.148056  | -1.358517 |
| 47        | 1 | 0 | -8.532405 | -3.431201 | -1.096883 |    |   |           |           |
| 2.878585  |   |   |           |           | 79        | 6  | 0 | 5.986285  | -0.837175 |
| 48        | 6 | 0 | 7.990424  | 2.138082  | -1.247208 |    |   |           |           |
| 2.336959  |   |   |           |           | 80        | 6  | 0 | -4.398063 | -1.626743 |
| 49        | 1 | 0 | 8.582860  | 2.839566  | -1.263083 |    |   |           |           |
| 2.484039  |   |   |           |           | 81        | 6  | 0 | 4.599481  | -0.857217 |
| 50        | 6 | 0 | -1.922622 | 5.438136  | -1.161936 |    |   |           |           |
| -2.409486 |   |   |           |           | 82        | 6  | 0 | -6.216798 | -0.054929 |
| 51        | 1 | 0 | -2.844371 | 5.681833  | -1.925459 |    |   |           |           |
| -2.284333 |   |   |           |           | 83        | 6  | 0 | 1.578109  | -1.279069 |
| 52        | 1 | 0 | -1.360891 | 6.059278  | -1.121118 |    |   |           |           |
| -1.940486 |   |   |           |           | 84        | 6  | 0 | -0.764815 | -0.614617 |
| 53        | 1 | 0 | -1.708297 | 5.460956  | -1.752452 |    |   |           |           |
| -3.345159 |   |   |           |           | 85        | 6  | 0 | -3.367650 | -0.860060 |
| 54        | 6 | 0 | -8.678428 | -1.797103 | -1.763750 |    |   |           |           |
| 1.702445  |   |   |           |           | 86        | 6  | 0 | 1.690389  | -4.031028 |
| 55        | 1 | 0 | -9.543788 | -1.962787 | 1.867403  |    |   |           |           |
| 1.402872  |   |   |           |           | 87        | 6  | 0 | -5.792012 | -1.361813 |
| 56        | 6 | 0 | -0.005341 | 5.523484  | -1.688691 |    |   |           |           |
| 0.839084  |   |   |           |           | 88        | 6  | 0 | -4.115972 | -2.668310 |
| 57        | 1 | 0 | 0.510303  | 4.740654  | -0.351786 |    |   |           |           |
| 1.049084  |   |   |           |           | 89        | 6  | 0 | 6.711744  | 0.381403  |
| 58        | 1 | 0 | 0.157852  | 5.779533  | -1.699672 |    |   |           |           |
| -0.071701 |   |   |           |           | 90        | 6  | 0 | 6.670780  | -2.003314 |
| 59        | 1 | 0 | 0.248012  | 6.241394  | -0.884420 |    |   |           |           |
| 1.423462  |   |   |           |           | 91        | 6  | 0 | 6.012572  | -3.138303 |
| 60        | 6 | 0 | -6.803564 | -2.411715 | -0.433992 |    |   |           |           |
| 3.014374  |   |   |           |           | 92        | 6  | 0 | -2.819010 | -2.964706 |
| 61        | 1 | 0 | -6.389008 | -3.002937 | 0.031666  |    |   |           |           |
| 3.600661  |   |   |           |           | 93        | 6  | 0 | -7.506359 | 0.203657  |
| 62        | 6 | 0 | -2.423189 | 2.982507  | -2.339251 |    |   |           |           |
| -2.728518 |   |   |           |           | 94        | 6  | 0 | 1.485569  | -5.220670 |
| 63        | 1 | 0 | -2.223806 | 2.104145  | -1.022066 |    |   |           |           |
| -2.398310 |   |   |           |           | 95        | 6  | 0 | -6.697050 | -2.395679 |

|           |   |   |           |           |           |   |   |           |           |
|-----------|---|---|-----------|-----------|-----------|---|---|-----------|-----------|
| -1.907135 |   |   |           |           | 127       | 1 | 0 | -0.157956 | -5.779361 |
| 96        | 6 | 0 | 7.999737  | 0.670034  | 0.071120  |   |   |           |           |
| -1.258888 |   |   |           |           | 128       | 1 | 0 | -0.249141 | -6.241668 |
| 97        | 6 | 0 | -8.394282 | -0.831652 | -1.423178 |   |   |           |           |
| -2.546250 |   |   |           |           | 129       | 1 | 0 | -0.592253 | 0.097990  |
| 98        | 6 | 0 | 6.126964  | 1.278209  | -2.324599 |   |   |           |           |
| -2.590136 |   |   |           |           | 130       | 1 | 0 | 6.389014  | 3.001851  |
| 99        | 6 | 0 | 8.079013  | 2.674416  | -3.600605 |   |   |           |           |
| -2.582714 |   |   |           |           | 131       | 1 | 0 | -3.551643 | -0.160019 |
| 100       | 6 | 0 | -7.989844 | -2.138351 | -2.347759 |   |   |           |           |
| -2.336958 |   |   |           |           | 132       | 1 | 0 | 2.223702  | -2.103974 |
| 101       | 6 | 0 | 1.923202  | -5.438404 | 2.397729  |   |   |           |           |
| 2.409488  |   |   |           |           | 133       | 1 | 0 | 3.370138  | -3.134620 |
| 102       | 6 | 0 | 8.677872  | 1.797646  | 2.679837  |   |   |           |           |
| -1.702215 |   |   |           |           | 134       | 1 | 0 | 2.132458  | -3.059672 |
| 103       | 6 | 0 | 0.005237  | -5.523313 | 3.639861  |   |   |           |           |
| -0.839665 |   |   |           |           | 135       | 1 | 0 | 0.729569  | -3.842731 |
| 104       | 6 | 0 | 6.804143  | 2.411446  | 1.907344  |   |   |           |           |
| -3.014373 |   |   |           |           | 136       | 1 | 0 | 2.755932  | -4.838499 |
| 105       | 6 | 0 | 2.422512  | -2.983154 | -2.591621 |   |   |           |           |
| 2.727991  |   |   |           |           | 137       | 1 | 0 | 1.378424  | -4.105661 |
| 106       | 6 | 0 | 1.805484  | -4.924476 | -2.745226 |   |   |           |           |
| -2.484275 |   |   |           |           | 138       | 1 | 0 | 1.486669  | -5.644466 |
| 107       | 1 | 0 | -4.818171 | -3.167624 | -3.036382 |   |   |           |           |
| -0.001508 |   |   |           |           | -----     |   |   |           |           |
| 108       | 1 | 0 | 7.599134  | -2.017483 |           |   |   |           |           |
| -0.947073 |   |   |           |           |           |   |   |           |           |
| 109       | 1 | 0 | 6.491489  | -3.895356 |           |   |   |           |           |
| -0.187226 |   |   |           |           |           |   |   |           |           |
| 110       | 1 | 0 | -2.633217 | -3.651565 |           |   |   |           |           |
| 0.630372  |   |   |           |           |           |   |   |           |           |
| 111       | 1 | 0 | -7.780169 | 1.082184  |           |   |   |           |           |
| -2.479160 |   |   |           |           |           |   |   |           |           |
| 112       | 1 | 0 | 1.957925  | -6.053706 |           |   |   |           |           |
| -0.809499 |   |   |           |           |           |   |   |           |           |
| 113       | 1 | 0 | -6.429734 | -3.275554 |           |   |   |           |           |
| -1.764064 |   |   |           |           |           |   |   |           |           |
| 114       | 1 | 0 | 8.414064  | 0.095995  |           |   |   |           |           |
| -0.655937 |   |   |           |           |           |   |   |           |           |
| 115       | 1 | 0 | 5.266594  | 1.115305  |           |   |   |           |           |
| -2.905469 |   |   |           |           |           |   |   |           |           |
| 116       | 1 | 0 | 8.531728  | 3.430554  |           |   |   |           |           |
| -2.879111 |   |   |           |           |           |   |   |           |           |
| 117       | 1 | 0 | -9.261303 | -0.652441 |           |   |   |           |           |
| -2.827264 |   |   |           |           |           |   |   |           |           |
| 118       | 1 | 0 | -8.583306 | -2.840280 |           |   |   |           |           |
| -2.483172 |   |   |           |           |           |   |   |           |           |
| 119       | 1 | 0 | 4.119949  | -0.093653 |           |   |   |           |           |
| -1.391059 |   |   |           |           |           |   |   |           |           |
| 120       | 1 | 0 | 2.843242  | -5.682107 |           |   |   |           |           |
| 2.284617  |   |   |           |           |           |   |   |           |           |
| 121       | 1 | 0 | 1.361018  | -6.059175 |           |   |   |           |           |
| 1.941298  |   |   |           |           |           |   |   |           |           |
| 122       | 1 | 0 | 1.708194  | -5.460785 |           |   |   |           |           |
| 3.344578  |   |   |           |           |           |   |   |           |           |
| 123       | 1 | 0 | -5.622808 | 0.651063  |           |   |   |           |           |
| -1.804249 |   |   |           |           |           |   |   |           |           |
| 124       | 1 | 0 | 9.543916  | 1.962891  |           |   |   |           |           |
| -1.402060 |   |   |           |           |           |   |   |           |           |
| 125       | 1 | 0 | 1.945588  | -0.521120 |           |   |   |           |           |
| -1.515247 |   |   |           |           |           |   |   |           |           |
| 126       | 1 | 0 | -0.510749 | -4.741368 |           |   |   |           |           |
| -1.048217 |   |   |           |           |           |   |   |           |           |

## III. References

- (1) M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision A.03*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- (2) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (3) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (4) W. J. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer, J. A. Pople, in *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, 1986.

## 謝辞

本研究を行うにあたり終始御指導、御鞭撻を賜りました東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 教授 田中 健先生に深謝するとともに御礼申し上げます。博士課程より研究室に所属した私に対しても他の学生と同様に、時にはそれ以上に熱心にご指導賜りましたこと、心より感謝申し上げます。3年間で短い期間ではありましたが、田中先生の研究に対する姿勢・取り組み方からは非常に多くのことを学ぶことができ、今後の研究人生におけるかけがえのない財産となりました。

また、本研究について終始御指導頂きました、本学 物質理工学院 応用化学系 助教 柴田 祐先生に心より御礼申し上げます。私の至らない点が多く様々な点でご面倒をおかけ致しましたが、学生に近い立場から日々親身になって研究を支えて頂き研究を進めることができました。また、柴田先生の常に疑問を持ち続ける研究への取り組み方に非常に感銘を受けました。このような環境で研究を進められたこと、重ねて感謝申し上げます。

名古屋大学大学院工学研究科化学・生物工学専攻西山研究室において学士・修士を通して3年間、御指導、御鞭撻を賜りました名古屋大学 名誉教授 西山 久雄先生、名古屋大学大学院 工学研究科 有機・高分子化学専攻 講師 伊藤 淳一先生、産業総合技術研究所 研究員 永縄 友規博士に心より御礼申し上げます。先生方の熱心なご指導により有機化学の基礎を学ぶことができ、特に直接御指導頂いた永縄先生からは、実験や研究への取り組み方のみならず、有機化学への熱い思いを伝えていただいたことで博士後期課程の進学を決意することができ、実り多き研究生活を送ることができました。心より御礼申し上げます。

本論文の審査および完成にあたり、本論文を御精読頂き貴重な御助言を頂きました本学物質理工学院 応用化学系 教授 三上幸一先生、同准教授 田中浩士先生、同准教授 桑田繁樹先生、同准教授 伊藤繁和先生に厚く御礼申し上げます。

本論文第二章において、フィルム作成について助言を頂きました本学 物質理工学院 応用化学系 教授 石曾根 隆先生、助教 後関 頼太先生に心より感謝申し上げます。

本論文第三章において、単結晶 X 線構造解析を行って頂きました本学 理学院 化学系 准教授 植草秀裕先生、杉山 晴紀博士、寺岡 浩太氏に心より感謝申し上げます。初めて測定していただいた試料から私の研究が始まったといっても過言ではありません。重ねて御礼申し上げます。

本論文第四章において、反応機構の計算を行なって頂きました本学 物質理工学院 応用化学系 准教授 川内 進先生、林 慶浩博士に心より御礼申し上げます。計算化学というこれまでとは異なる観点から研究を深めることができました。重ねて御礼申し上げます。

本論文第五章において、TG-DTA 測定を行って頂きました本学 物質理工学院 応用化学系 教授 山中 一郎先生、仙波 雄毅氏に心より感謝申し上げます。

田中研究室の諸氏には、博士課程からの所属であるにも関わらず分け隔てなく迎えていただき心より感謝しております。共に研究生活を送った宮内 祐太博士、益富 光児博士、村山 浩一博士には、先輩として博士学生としてのかくあるべき姿を見せていただき、先輩方を良き目標として研究に邁進することができました。木村 雄貴氏とは同輩として率直に意見を交わし合い、互いに切磋琢磨することができました。また、後輩諸氏の研究に熱心に取り組む姿からは学ばされることが多く、良い刺激をうけて研究に取り組むことができました。特に、同時期に研究室に所属された修士二年の佐藤 昌和氏、西垣 終平氏、山野 諒太氏からは、日々成長する姿に奮起され研究に臨むことができました。深く感謝致します。また、事務手続き等の御支援賜りました秘書 堤友香氏に深く感謝申し上げます。

本研究の一部は日本学術振興会科学研究費(特別研究員奨励費 17J10223)により実施されたものです。ここに感謝の意を表します。

また、本研究で使用したロジウム錯体を提供して頂いたユミコア社様、BINAP 系配位子を提供して頂いた高砂香料株式会社様に心より御礼申し上げます。

最後に、本学および名古屋大学での勉学および研究の機会を与えて頂きました両親を始め、これまで私を支えて下さりましたすべての方々に心より深く感謝申し上げ、謝辞とさせていただきます。本当にありがとうございました。

平成 30 年 3 月 14 日

難波 知也

## 業績リスト

## 発表論文

1. **Namba, T.**; Kawauchi, S.; Shibata, Y.; Kanno, H.; Tanaka, K.  
“Synthesis of Alkynylmethylidene-benzoxasiloles through a Rhodium-Catalyzed Cycloisomerization Involving 1,2-Silicon and 1,3-Carbon Migration”  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3004–3008. (第一、四、五章)
2. **Namba, T.**; Hayashi, Y.; Kawauchi, S.; Shibata, Y.; Tanaka, K.  
“Rhodium-Catalyzed Cascade Synthesis of Benzofuranylmethylidene-Benzoxasiloles: Elucidating Reaction Mechanism and Efficient Solid-State Fluorescence”  
*Chem. Eur. J. in press*. DOI: 10.1002/chem.201800381 (第二、四、五章)  
(Selected as a Hot Paper and an Inside Cover Picture)
3. **Namba, T.**; Shibata, Y.; Tanaka, K.  
“Rhodium-Catalyzed Enantioselective Synthesis and Chiroptical Properties of Silicon-Stereogenic Benzofuranylmethylidene-Benzoxasiloles”  
Submitted to *Chem. Lett.* (第三、五章)

## 参考論文

1. Naganawa, Y.; **Namba, T.**; Aoyama, T.; Shoji, K.; Nishiyama, H.  
“Design of novel chiral *N,N,O*-tridentate phenanthroline ligands and their application to enantioselective addition of organozinc reagents to aldehydes”  
*Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13224–13227. (Selected as a Inside Cover Picture)
2. Naganawa, Y.; **Namba, T.**; Aoyama, T.; Shoji, K.; Nishiyama, H.  
“Construction of a Chiral Silicon Center by Rhodium-Catalyzed Enantioselective Intramolecular Hydrosilylation”  
*Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 9319–9322.
3. Heya, A.; **Namba, T.**; Hara, J.; Shibata, Y.; Tanaka, K.  
“Cationic rhodium(I)/BIPHEP complex-catalyzed cross-cyclotrimerization of silylacetylenes and unsymmetrical electron-deficient internal alkynes”  
*Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 4938–4942.
4. Honjo, Y.; Shibata, Y.; Kudo, E.; **Namba, T.**; Masutomi, K.; Tanaka, K.  
“Room Temperature Decarboxylative and Oxidative [2+2+2] Annulation of Benzoic Acids with Alkynes Catalyzed by an Electron-Deficient Rhodium(III) Complex”  
*Chem. Eur. J.* **2017**, *24*, 317–321. (Selected as a Hot Paper and a Cover Feature)

## 国内学会発表

1. 難波知也・近藤真美・川岸真友・永縄友規・西山久雄

“新規キラルフェナントロリン配位子の設計と不斉ケイ素中心構築手法への応用”

(ポスター発表 P2-56)

第3回 CSJ 化学フェスタ、P2-56、タワーホール船堀、2013年10月

優秀ポスター発表賞

2. 難波知也・永縄友規・西山久雄

“イリジウム触媒による分子内不斉直截的 C-H シリル化に基づくキラルケイ素中心構築法の開発”

(口頭発表 3B4-39)

日本化学会第94春季年会、名古屋大学、2014年3月

3. 難波知也・川岸真友・永縄友規・西山久雄

“キラルフェナントロリン配位子 BinThro を触媒に用いた非対称化によるキラルケイ素中心構築法の開発” 第 (ポスター発表 P2C-28)

61 回有機金属化学討論会、九州大学病院キャンパス、2014年9月

4. 難波知也・川岸真友・永縄友規・西山久雄

“ロジウムおよびイリジウム触媒を用いるヒドロシランの不斉非対称化反応の開発”

(ポスター発表 1E1-31)

日本化学会第95春季年会、日本大学、2015年3月

5. 難波知也・菅野裕史・杉山晴紀・寺岡浩太・植草秀裕・柴田祐・田中健

“ロジウム触媒を用いたアルキンとケイ素の転位を伴う環化異性化反応によるベンゾオキサシロール誘導体の合成” (口頭発表 3H7-03)

日本化学会第96春季年会、同志社大学、2016年3月

6. 難波知也・菅野裕史・杉山晴紀・寺岡浩太・植草秀裕・柴田祐・田中健

“Rhodium-Catalyzed Cycloisomerization of 2-(Alkynylsilylethynyl)phenols Involving 1,2-Silicon and 1,3-Carbon Migration” (口頭発表 O2-09)

第63回有機金属化学討論会、早稲田大学、2016年9月

7. 難波知也・菅野裕史・柴田祐・田中健

“ロジウム触媒を用いた1,2-ケイ素および1,3-炭素転位を伴うアルキニリデンベンゾオキサシロールの合成と光学特性” (ポスター発表 17)

第3回 $\pi$ 造形科学若手研究会、ゆのくに天祥、2016年11月

8. 難波知也・柴田祐・田中健

“Construction of Stereogenic Silicon Centers by Rhodium-Catalyzed Cycloisomerization Involving 1,2-Silicon/1,3-Carbon Migration” (口頭発表 3D457)

日本化学会第 97 春季年会、慶應義塾大学、2017 年 3 月  
優秀学生講演賞

9. 難波知也・柴田祐・田中健

“ロジウム触媒を用いた環化異性化反応によるベンゾフランイルメチリデンベンゾオキサシロールの合成と光学特性” (口頭発表 1H2-40)

日本化学会第 98 春季年会、日本大学、2018 年 3 月

国際学会発表

1. Namba, T.; Kanno, H.; Shibata, Y.; Tanaka, K.

“Rhodium-Catalyzed Cycloisomerization of Dialkynylsilanes Involving 1,2-Silicon and 1,3-Carbon Migration” (口頭発表 OP-09)

The 6th Junior International Conference on Cutting-edge Organic Chemistry in Asia (6th junior ICCEOCA)、九州大学、2016 年 10 月

2. Namba, T.; Shibata, Y.; Tanaka, K.

“Construction of Stereogenic Silicon Centers by Rhodium-Catalyzed Cycloisomerization Involving 1,2-Silicon/1,3-Carbon Migration” (ポスター発表 PP2-75)

The 19th IUPAC International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Toward Organic Synthesis (OMCOS 19)、ICC Ceju Korea, 2017 年 6 月

*Organic & Biomolecular Chemistry Poster Prize*

3. Namba, T.; Shibata, Y.; Tanaka, K.

“Rhodium-Catalyzed Cycloisomerization Through 1,2-Silicon/1,3-Carbon Migration Constructing Stereogenic Silicon Centers” (ポスター発表 P41)

International CLS Forum on “Photo and Catalytic Science for Sustainable Society”

東京工業大学、2018 年 3 月